

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284252

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁵
H 0 5 B 33/22
// C 0 9 K 11/06

識別記号

F I
H 0 5 B 33/22
C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-101078

(22) 出願日 平成9年(1997)4月3日

(71) 出願人 593045097

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 井上 鉄司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

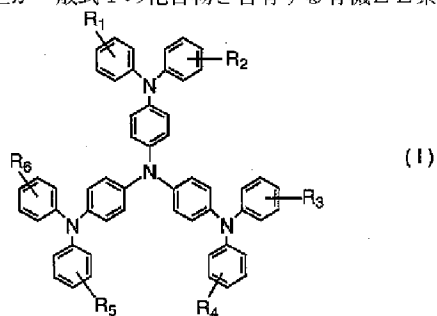
(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 多層膜を用いた有機EL素子において陽電極や組み合わせる有機材料に最適な仕事関数をもたせ、しかも耐熱性の高い有機EL素子を提供する。

【解決手段】 1層以上の有機化合物層を有し、その1層以上が一般式 I の化合物を含有する有機EL素子。

を表す。但し R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ 、 R₆ の1つ以上は3-フェニル基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基である。)

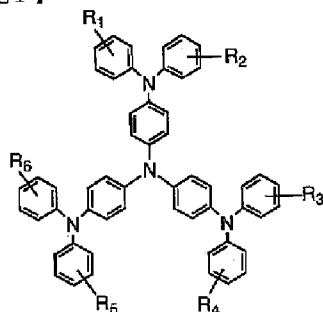


(R₁ , R₃ , R₅ は水素、アルキル基、アルコキシ基、3-フェニル基、フェノキシ基またはジアリールアミノ基、R₂ , R₄ , R₆ は水素、アルキル基、3-フェニル基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層以上の有機化合物層を有し、この有機化合物層の少なくとも1層が下記式(1)で表される化合物を含有する有機EL素子。

【化1】



(1)

(式(1)中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、3-フェニル基、フェノキシ基、アリアルアミノ基またはジアリアルアミノ基を表す。但し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆の少なくとも1つは3-フェニル基、アリアルアミノ基またはジアリアルアミノ基である。)

【請求項2】 前記有機化合物層として、少なくとも正孔注入輸送層と、発光層とを有し、前記正孔注入輸送層が請求項1の化合物を含有する有機EL素子。

【請求項3】 前記有機化合物層として、正孔注入層と、発光層とを有し、前記正孔注入層が請求項1の化合物を含有する有機EL素子。

【請求項4】 発光層が、正孔注入輸送性化合物と、電子注入輸送性化合物とを含有する請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる積層構造薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。さらに詳しくは、正孔注入層に特定なトリアルアミン多量体を用いることで、低駆動電圧、安定な駆動、安定な発光、高表示品位、高耐熱性を持つ有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V以下の低電圧で100～100,000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】一方、有機ELの問題点は、発光寿命が短く、保存耐久性、信頼性が低いことであり、この原因としては、

【0005】(1)有機化合物の物理的变化

(結晶ドメインの成長などにより界面の不均一化が生じ、素子の電荷注入能の劣化・短絡・絶縁破壊の原因となる。特に分子量500以下の低分子化合物を用いると結晶粒の出現・成長が起こり、膜性が著しく低下する。また、ITO等の界面が荒れていても、顕著な結晶粒の出現・成長が起こり、発光効率の低下や、電流のリークを起こし、発光しなくなる。また、部分的非発光部であるダークスポットの原因にもなる。)

【0006】(2)陰極の酸化・剥離

(電子の注入を容易にするために仕事関数の小さな金属としてNa・K・Li・Mg・Ca・Al等を用いて来たが、これらの金属は大気中の水分や酸素と反応したり、有機層と陰極の剥離が起こり、電荷注入出来なくなる。特に高分子化合物などを用い、スピコートなどで成膜した場合、成膜時の残留溶媒・水分や分解物が電極の酸化反応を促進し、電極の剥離が起こり部分的な非発光部を生じさせる。)

【0007】(3)発光効率が低く、発熱量が多い事。

(有機化合物中に電流を流すので、高い電界強度下に有機化合物を置かねばならず、発熱からは逃れられない。その熱のため、有機化合物の溶融・結晶化・熱分解などにより素子の劣化・破壊が起こる。)

【0008】(4)有機化合物層の光化学的变化・電気化学的变化

(有機物に電流を流すことで有機物が劣化し、電流トラップ・励起子トラップ等の欠陥を生じ、駆動電圧の上昇、輝度の低下等の素子劣化が起こる。)などが挙げられる。

【0009】また、実用の発光デバイスでは様々な環境下で用いられるが、特に高温の環境では、有機化合物の物理的变化である結晶化・有機物の移動・拡散等の有機分子の再配列を起こし、表示品位の低下や、素子の破壊を引き起こす。

【0010】また、有機材料と無機材料の界面である陽極や陰極界面、特に陽極界面は成膜時の有機物層の膜性に大きな影響を及ぼし、状態によっては陽極上に有機物層が不均一に成膜されたり、良好な界面が形成できない等の不具合を生じる。

【0011】このため従来、有機EL発光素子の陽極界面に、フタロシアニン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン蒸着膜、アミン多量体等の材料を用いることが報告されている。しかしながら、フタロシアニン(米

国特許第4720432号明細書あるいは特開昭63-295695号公報)を用いるとフタロシアニン自身が微結晶性で、上に載せる材料の結晶化を促進するため、初期状態では良好でも長期的にはダークスポットや、発光ムラ等の原因となり好ましくない。また、ポリフェニレンビニレンはスピンコート等のウェットプロセスを用いるため、水分等空気中の不純物を巻き込んだり、前駆体から変換する際の脱離基等のイオン性不純物が混入するため、電極の酸化が速く、著しい輝度劣化や駆動電圧の上昇の原因となる。

【0012】また、ポリチオフェン蒸着膜はポリチオフェンの重合度や蒸着時ののばらつきが大きく、良好な素子作製の再現性が低い事や、ポリチオフェン自身が可視光領域に光吸収を持っているため膜厚を厚くすることが困難であり、ITOの表面状態を十分に改質出来ない等の不具合が生じる。また、アミン系多量体としては、デンドリマー材料(特開平4-308688号公報)やテトラアミン材料(米国特許第439627号明細書)・トリアミン材料(特開平8-193191号公報)等が報告されているが、十分な耐熱性、特に高温保存状態において陽極上での膜の均一性・安定性は得られていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特に物理的变化や光化学的变化、電気化学的变化の少ない光・電子機能材料を用い、信頼性および発光効率の高い種々の発光色を持った、有機EL素子を提供することである。

【0014】また、アモルファス性が高く、陽極との相性が高い化合物を蒸着法で形成した有機薄膜を用い、素子の駆動時の駆動電圧上昇や輝度の低下、電流のリーク、部分的な非発光部の出現・成長を抑え、輝度の低下が小さく、高耐熱性等の信頼性が高く、かつ高輝度な有機EL素子を提供することである。

【0015】また、多層膜を用いた有機EL素子において、陽電極や組み合わせる有機材料に最適な仕事関数をもたせ、かつ耐熱性の高い有機EL素子を提供することである。

【0016】

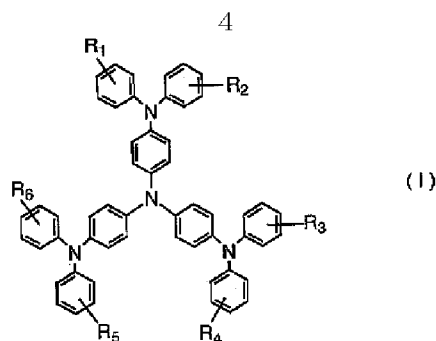
【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)の本発明により達成される。

(1) 少なくとも1層以上の有機化合物層を有し、この有機物層の少なくとも1層が下記式(I)で表される化合物を含有する有機EL素子。

【0017】

【化2】

10



【0018】(式(I)中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ およびR₆は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、3-フェニル基、フェノキシ基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。但し、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅およびR₆の少なくとも1つは3-フェニル基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基である。)

(2) 前記有機化合物層として、少なくとも正孔注入輸送層と、発光層とを有し、前記正孔注入輸送層が上記(1)の化合物を含有する有機EL素子。

(3) 前記有機化合物層として、正孔注入層と、発光層とを有し、前記正孔注入層が上記(1)の化合物を含有する有機EL素子。

(4) 発光層が、正孔注入輸送性化合物と、電子注入輸送性化合物とを含有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

【0019】

【作用】本発明の有機EL素子は上記式(I)で表される化合物を正孔(ホール)注入層もしくはホール注入輸送層に用いるため、薄膜性が良好となりムラが無く均一な発光が可能である。また、大気下で一年以上安定であり結晶化を起こさない。また、ホール注入効率を最適化するため、分子構造に特定なトリアリールアミン多量体を有することを特徴とする。また、高温駆動にも耐えられ、低駆動電圧・低駆動電流で効率よく発光する。さらに、本発明の有機EL素子は、連続駆動時に駆動電圧の上昇が小さい。なお、本発明のEL素子の発光極大波長は、400～700nm程度である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が上記式(I)で表される骨格を有する化合物を含有する。

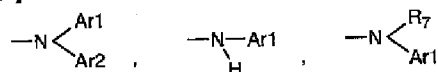
【0021】上記式(I)について説明すると、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ およびR₆は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、3-フェニル基、フェノキシ基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。R₁とR₃とR₅、そしてR₂とR₄およびR₆は、通常、それぞれ同一であるが異なってもよい。アルキル基としては、通常、炭素数1～6の直鎖または分岐を有するアルキル基が挙げられる。アルコキシ

50

基としては、アルキル部分の炭素数1～6のものが好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。フェニル基は、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの置換基は、母骨格の3-位に置換基を有することが好ましい。アリールアミノ基またはジアリールアミノ基としては、

【0022】

【化3】



【0023】が挙げられる。上記Ar₁ およびAr₂ は、それぞれフェニル基、(o, m, p)ビフェニル基またはα, β-ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基またはペリレニル基を表し、これらは、炭素数1～3のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基またはベンゾイル基で置換されていてもよい。R₇ は炭素数1～5のアルキル基である。

【0024】なお、Ar₁ , Ar₂ を置換する炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、またAr₁ , Ar₂ を置換するアリール基としては、単環または多環のものであってよく、総炭素数6～20のものが好ましい。具体的には、

フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基およびピレニル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましい。これらアリール基はさらに置換されていてもよく、このような置換基として、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。Ar₁ , Ar₂ を置換するアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数1～6のものが好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。これらはさらに置換されていてもよい。A

10 r₁ , Ar₂ を置換するアミノ基としては、非置換でも置換基を有していてもよいが、置換基を有するものとしては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基、ビス(ビフェニル)アミノ基等の上記のAr₁ , Ar₂ , R₇ 等を持つジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。ベンゾイル基は置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アリール基で挙げたものと同様のものが挙げられる。





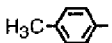
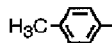

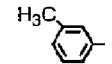
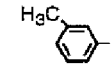






















【0025】これらの、R₁ ～R₆ のうち、少なくとも1つ、特に2～6、さらには3～6は、3フェニル基および/またはアリールアミノ基および/またはジアリールアミノ基である必要がある。

【0026】また、上記式(1)の好ましい具体例を下記に示す。

【0027】

【表1】


































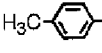

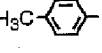

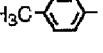

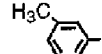

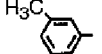



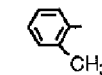

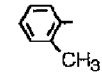

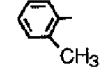





表1

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
1	3			H-	3			H-	3			H-
2	3			H-	3			H-	3			H-
3	3			H-	3			H-	3			H-
4	3			H-	3			H-	3			H-
5	3			H-		H-		H-		H-		H-
6	3			H-	3	H ₃ C-		H-	3	H ₃ C-		H-
7	3			H-	3			H-	3	H ₃ C-		H-
8	3		4	H ₃ C-	3		4	H ₃ C-	3		4	H ₃ C-
9	3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-
10	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
11	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
12	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-

【0028】

* * 【表2】






















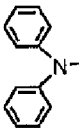
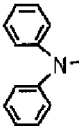
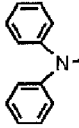
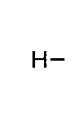
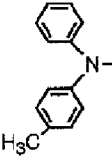
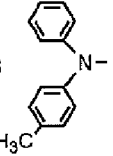
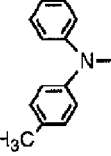
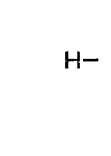
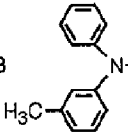
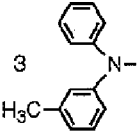
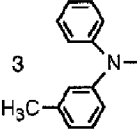
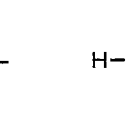
表2

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
13	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
14	3		4	CH ₃ O-	3		4	CH ₃ O-	3		4	CH ₃ O-
15	3		3		3		3		3		3	
16	3		3		3		3		3			H-
17	3		3		3			H-	3			H-
18	3		4		3		4		3		4	
19	3		3		3		3		3		3	
20	3		3		3		3		3		3	
21	3		3		3		3		3		3	
22	3		3		3		3		3		3	
23	3		3			H-	3			H-	3	

【0029】

* * 【表3】

表3

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
24	3		3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-	3	
25	3		3		3		3		3	H ₃ C-	3	
26	3		3		3		3		3		3	
27	3		3		3		3		3		3	
28	3		H-	3		H-	3		H-	3		H-
29	3		H-	3		H-	3		H-	3		H-
30	3		H-	3		H-	3		H-	3		H-

【0030】

* * 【表4】

表4

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
31	3			H-	3			H-	3			H-
32	3			H-	3			H-	3			H-
33	3			H-	3			H-	3			H-
34	4			H-		H-		H-		H-		H-
35	4			H-	4			H-		H-		H-
36	4		4			H-		H-		H-		H-
37	4		4		4		4			H-		H-
38	4		4		4		4		4		4	

【0031】

* *【表5】

表5

化合物
No. 置換位 R₁ 置換位 R₂ 置換位 R₃ 置換位 R₄ 置換位 R₅ 置換位 R₆

39	4		H-	4		H-	4		H-
40	4		H-	4		H-	4		H-
41	4		H-	4		H-	4		H-
42	4		H-	4		H-	4		H-
43	4		H-	4		H-	4		H-
44	4		H-	4		H-	4		H-

【0032】

* *【表6】

表6

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
45	4		H-	4		H-	4		H-			
46	4		4		4		4		4		4	
47	4		H-	4		H-	4		H-	4		H-
48	4		H-	4		H-	4		H-	4		H-
49	4		H-	4		H-	4		H-	4		H-
50	3		H-	3		H-	3		H-	3		H-
51	3		C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉			C ₄ H ₉

【0033】また、本発明の化合物は、ハロゲン化芳香族と1級もしくは2級の芳香族アミンとを、ウルマン反応により縮合する事で提供できる。特にヨウ化アリール化合物と、アリールアミノまたはジアリールアミノ化合物とをウルマン反応により縮合することで、好ましく合成することができる。

【0034】本発明の化合物は、質量分析、赤外吸収スペクトル (IR)、¹H核磁気共鳴スペクトル (NMR) 等によって同定することができる。

【0035】これらの本発明の化合物は、640～2000程度の分子量をもち、190～300℃以上の高融点を有し、80～200℃の高ガラス転移温度を示し、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモ

*ルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。なお、本発明の化合物のなかには融点を示さず、高温においてもアモルファス状態を呈するものもある。従ってバインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0036】本発明のEL素子は、少なくとも1層の有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が本発明の化合物を含有する。本発明の有機EL素子の構成例を図1に示す。同図に示される有機EL素子は、陽極3、正孔注入・輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、陰極7を順次有し、さらにガラス基板2上に、カラーフィルター8、蛍光変換フィルター9、前記有機EL

素子、封止層10、カバー11を順次積層、形成することにより有機ELカラーディスプレイとなる。

【0037】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を安定に輸送する機能および電子の輸送を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能および正孔の輸送を妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めるさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。電子注入輸送層および正孔注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入、電子輸送、正孔注入、正孔輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられる。例えば、発光層に用いる化合物の正孔注入輸送機能または電子注入輸送機能が低い場合には、正孔注入輸送層または電子注入輸送層を設けずに、発光層が正孔注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によっては正孔注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくてよい。また、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0038】また、組み合わせる発光層や、電子注入輸送層や、正孔注入輸送層などのキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設定することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0039】本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いる場合について説明する。正孔注入輸送層は、本発明の化合物を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングして形成すればよい。特に蒸着を行えば良好なアモルファス膜が得られる。

【0040】本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いる場合、発光層に用いる蛍光性物質は、より長波長の蛍光をもつものから選択すればよく、例えば、上記した発光層において本発明の化合物と併用される蛍光性物質の1種以上から適宜選択すればよい。なお、このような場合発光層にも本発明の化合物を用いることができる。

【0041】また正孔注入輸送層には、一種以上の正孔注入輸送材料を組み合わせてもよい。特に好ましいのは、組み合わせる正孔注入輸送材料をイオン化ポテンシャルの小さい順にITO上に、例えば、正孔注入層、正孔輸送層と積層することが好ましく、ITO表面には、薄膜性が良好で、親水性にバツキのあるITO表面上でも均一な薄膜を形成することのできる正孔注入材料を用いることが好ましい。素子化する場合、蒸着を用いる

事ができるので、1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとする事が出来る。また、膜厚、屈折率などを調整することで、発光色や発光輝度、発光の空間分布等の干渉光効果を利用して効率の低下を防ぐことが出来る。

【0042】また、発光層に面する正孔輸送層には特開昭63-295695号、特開平5-234681号、特開平8-48656号等に記載されている化合物を用いる事が好ましい。

【0043】本発明の化合物を用いることもできるが、本発明の化合物はフェニレンジアミン骨格を持っておりドナー性が非常に強く、発光材料とエキサイプレックス等の蛍光強度の低下するような相互作用をしやすい。そのため、発光効率の低下や、発光スペクトルのブロード化による色純度低下等の弊害があり、好ましくない。しかしながら、相互作用の無い発光材料を用いたときには、ホール（正孔）輸送材料として用いることが出来る。

【0044】本発明の化合物は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層あるいは正孔注入輸送層のいずれにも適用可能であるが、正孔注入性が良好であるので、正孔注入層あるいは正孔注入輸送層に用いることが好ましい。本発明の化合物を正孔注入層に用い、TPD等の相互作用の少ない正孔輸送層を設けることで、発光効率を高く維持することができる。

【0045】本発明では、発光層に蛍光物質を含有させてもよい。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に記載されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリアルエテン誘導体等も挙げられる。

【0046】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせ使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。

【0047】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に記載されているものを挙げる事ができる。

【0048】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネ

シウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

【0049】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチ

ル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0050】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0051】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0052】発光層としては、上記のホスト物質と組み合わせるものとする他、少なくとも一種以上の正孔注入輸送性化合物と少なくとも一種以上の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、この混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。また、化合物の含有量が多く(1wt%以上)、キャリア輸送に影響する場合、前記ドーパントを混合層材料としてもよい。ホスト物質と組み合わせる使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0053】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を

移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるので、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点があるが、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体の持つ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性が向上する。

【0054】混合層に用いられる正孔注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後記の正孔注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、電子注入輸送性化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1Q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルアミン誘導体を用いるのも好ましい。

【0055】正孔注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記の正孔輸送材料であるテトラフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0056】混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、正孔注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらには10/90~90/10、特に20/80~80/20程度)となるようにすることが好ましい。

【0057】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0058】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0059】本発明では、電子注入輸送層を設けてもよい。電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1Q3)等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘

導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0060】本発明の化合物を発光層に用いる場合、正孔注入輸送層および電子注入輸送層には、通常の有機EL素子に用いられている各種有機化合物、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、正孔注入輸送層には、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、インドール誘導体等を用いることができ、また、電子注入輸送層には、アルミキノリノールなどの有機金属錯体誘導体・オキサジアゾール誘導体・ピリジン誘導体・ピリミジン誘導体・キノリン誘導体・キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0061】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、再結合領域・発光領域の設計や形成方法によっても異なるが、通常、5~500nm程度、特に10~200nmとすることが好ましい。

【0062】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。

【0063】電子もしくは正孔の、注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。

【0064】このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0065】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度(イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる)を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設設する事が可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能に出来る。

【0066】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、K、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。また、陰極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10~1000nm程度とすることが好ましい。

【0067】また、電極形成の最後にA1や、フッ素系

化合物を蒸着・スパッタする事で封止効率が向上する。

【0068】EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、上記したように陰極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、 SnO_2 、Ni、Au、Pt、Pd、ポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上するために駆動電圧が低い事が必要であるが、好ましいものとして10～30Ω/□（厚み80～300nm）のITOが挙げられる。実際には、ITO界面での反射による干渉効果が、高い光取り出し効率・高い色純度を満足できるようにITOの膜厚・光学定数を設計してやればよい。

【0069】また、ディスプレイの様な大きいデバイスにおいては、ITOの抵抗が大きくなるのでA1等の配線をして良い。

【0070】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板にカラーフィルター膜や、蛍光変換フィルター膜、誘電体反射膜を用いたり、基板自身に着色したりして発光色をコントロールしても良い。

【0071】なお、基板に不透明な材料を用いる場合には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0072】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いても良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0073】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0074】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0075】次に、本発明のEL素子の製造方法を説明する。

【0076】陰極および陽極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0077】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空*

*蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0078】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-5} Torr以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0079】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0080】本発明のEL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2～20V程度とされる。

【0081】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0082】＜合成例1＞4,4',4''-トリス〔-N-(3-ビフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（HIM21：例示化合物No.1）の合成

【0083】200mlの反応容器に4,4',4''-トリヨードトリフェニルアミン28.5gとN-(m-ビフェニル)-アニリン57gと活性銅粉を4.3gと炭酸カリウム43gとデカリン50mlを加え、Ar雰囲気中、オイルバスの温度220℃で24時間加熱した。反応終了後、トルエンを200ml加え、濾過して不溶物を取り除き、濾液を水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後この濾液より溶媒を留去し、残査を4回シリカゲルカラム精製（展開溶媒 n-ヘキサン/トルエン混合溶媒）し、ヘキサン/トルエン混合溶媒、酢酸エチルより再結晶を繰り返して、真空乾燥後、4,4',4''-トリス〔-N-(3-ビフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン15gを得た。

【0084】このうち2gを昇華精製し透明なガラス状の固形物1.8gを得た。

【0085】

質量分析：m/e 974 (M^+), 975 ($M+1^+$)

赤外吸収スペクトル：図2に示す。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル：図3に示す。

示差走査熱量測定 (DSC) : 融点 218℃
ガラス転移温度 (DSC) 89℃

【0086】＜合成例2＞4,4',4''- トリス〔-N,N- ビス(3-ピフェニル) アミノ〕トリフェニルアミン(HIM22: 例示化合物No. 19)の合成

200mlの反応容器に4,4',4''- トリヨードトリフェニルアミン18.5gとビス(m-ピフェニル)アミン47gと活性銅粉を2.3gと炭酸カリウム27gとデカリン50mlを加え、Ar雰囲気中、オイルバスの温度220℃で48時間加熱した。反応終了後、トルエンを200ml加え、濾過して不溶物を取り除き、濾液を水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後この濾液より溶媒*10

質量分析: m/e 1202 (M⁺), 1203 (M+1⁺)

赤外吸収スペクトル: 図4に示す。

¹H-NMRスペクトル: 図5に示す。

示差走査熱量測定(DSC): 融点 観測できず
ガラス転移温度(DSC) 106℃

【0089】＜合成例3＞4,4',4''- トリス〔-N-〔N-フェニル-N-3-トリル- (アミノフェニル)〕-Nフェニルアミノ〕トリフェニルアミン(HIM23: 例示化合物No. 30)の合成

200mlの反応容器にN,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン17.5gと3-ヨードトルエン13gと活性銅粉を0.3gと炭酸カリウム50gとデカリン50mlを仕込み、Ar雰囲気中、オイルバスの温度200℃で24時間加熱した。反応終了後、トルエンを100ml加え、濾過して不溶物を取り除き、濾液を水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後この濾液より溶媒を留去し、残査をアセトンで洗浄後、この残査を二回シリカゲルカラム精製(展開溶媒 n-ヘキサン/トルエン混合溶媒)し、N,N'-ジフェニル-N-3-トリル-1,4-フェニレンジアミン20gを得た。

【0090】次いで、200mlの反応容器に4,4',4''- *

質量分析: m/e 1289 (M⁺), 1290 (M+1⁺)

赤外吸収スペクトル: 図6に示す。

¹H-NMRスペクトル: 図7に示す。

¹³C-NMRスペクトル: 図8に示す。

示差走査熱量測定(DSC): 融点 観測できず
ガラス転移点 111℃

【0093】＜合成例4＞4,4',4''- トリス〔-N-〔N-フェニル-N-4-トリル- (アミノフェニル)〕-Nフェニルアミノ〕トリフェニルアミン(HIM24: 例示化合物No. 29)の合成

質量分析: m/e 1289 (M⁺), 1290 (M+1⁺)

赤外吸収スペクトル: 図9に示す。

¹H-NMRスペクトル: 図10に示す。

¹³C-NMRスペクトル: 図11に示す。

示差走査熱量測定(DSC): 融点 観測できず
ガラス転移点 118℃

【0095】＜実施例1＞厚さ100nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール☆50

*を留去し、THFとメタノールで再沈して、濾取した固形物を4回シリカゲルカラム精製(展開溶媒 n-ヘキサン/トルエン混合溶媒)し、再度THFとメタノールで再沈して、濾取した固形物を真空乾燥し、4,4',4''- トリス〔-N,N- ビス(3-ピフェニル) アミノ〕トリフェニルアミン18gを得た。

【0087】このうち2gを昇華精製し透明なガラス状の固形物1.8gを得た。

【0088】

※トリヨードトリフェニルアミン18.5gとN,N'-ジフェニル-N-3-トリル-1,4-フェニレンジアミン13.8gと活性銅粉を0.3gと炭酸カリウム26gとデカリン50mlを仕込み、Ar雰囲気中、オイルバスの温度200℃で48時間加熱した。反応終了後、トルエンを100ml加え、濾過して不溶物を取り除き、濾液を水で洗浄し硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後この濾液より溶媒を留去し、残査を二回、シリカゲルカラム精製(展開溶媒 n-ヘキサン/トルエン混合溶媒)し、4,4',4''- トリス〔-N-〔N-フェニル-N-3-トリル- (アミノフェニル)〕-Nフェニルアミノ〕トリフェニルアミン4.0gを得た。

【0091】このうち2gを昇華精製し透明なガラス状の固形物1.8gを得た。

30 【0092】

★合成例1と同様に合成した。ただし、3-ヨードトルエンの代わりに、4-ヨードトルエンを用いた。

40 【0094】

★

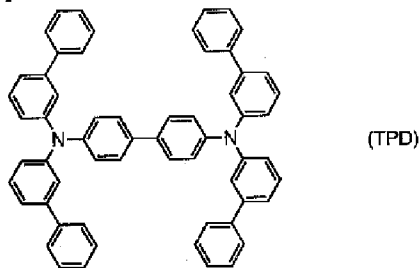
☆中から引き上げて乾燥し、UVオゾン洗浄後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁶Torrまで減圧した。

【0096】次いで、本発明の化合物4,4',4''-トリス(-N-(3-ピフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(HIM21: 例示化合物No. 1)を蒸着速度2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、正孔注入層とした。

【0097】下記に示す構造の、N,N,N',N'-テトラキス(-m-ピフェニル)ベンジジン(TPD-105)を、蒸着速度2nm/secで20nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。

【0098】

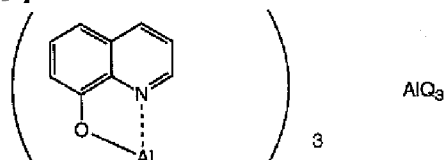
【化4】



【0099】次いで、減圧状態を保ったまま、電子注入輸送層・発光層として、下記に示す構造のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AIQ3)を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着した。

【0100】

【化5】



【0101】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg(重量比10:1)を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して陰極とし、保護層としてAlを100nm蒸着しEL素子を得た。

【0102】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、14V・800mA/cm²で23800cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm・色度座標x=0.31y=0.57)の発光が確認され、この発光は乾燥アルゴン雰囲気中で10000時間以上安定していた。部分的非発光部の出現および成長は全くなかった。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で500hr(初期輝度380cd/m² 駆動電圧上昇2.5V)であった。

【0103】さらに、同様にして作製した素子を85℃の高温槽に放置したところ、500時間後も発光面にむらを生なかつた。また、0.1mm以上のダークスポットの発生・成長はなかつた。

【0104】<実施例2>合成例1と同様に素子を作製した。ただし、HIM21(例示化合物No. 1)の代わりに、HIM22(例示化合物No. 19)を用いた。

【0105】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、14V・753mA/cm²で20480cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm・色度座標x=0.31y=0.56)の発光が確認され、この発光は乾燥窒素雰囲気中で10000時間以上安定していた。部分的非発光部の出現および成長は全くなかつた。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で500hr(393cd/m² 駆動電圧上昇2.0V)、初であった。

10 【0106】さらに、同様にして作製した素子を85℃の高温槽に放置したところ、500時間後も発光面にむらを生なかつた。また、0.1mm以上のダークスポットの発生・成長はなかつた。

【0107】<実施例3>合成例1と同様に素子を作製した。ただし、HIM21(例示化合物No. 1)の代わりにHIM23(例示化合物No. 30)を用いた。

【0108】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、13V・553mA/cm²で19500cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=515nm・色度座標x=0.3y=0.57)の発光が確認され、この発光は乾燥窒素雰囲気中で10000時間以上安定していた。部分的非発光部の出現および成長は全くなかつた。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で500hr(340cd/m² 駆動電圧上昇2.0V)、

【0109】さらに、同様にして作製した素子を85℃の高温槽に放置したところ、500時間後も発光面にむらを生なかつた。また、0.1mm以上のダークスポットの発生・成長はなかつた。

30 【0110】<実施例4>合成例1と同様に素子を作製した。ただし、HIM21(例示化合物No. 1)の代わりにHIM24(例示化合物No. 29)を用いた。

【0111】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、14V・753mA/cm²で21700cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=535nm・色度座標x=0.32y=0.56)の発光が確認され、この発光は乾燥窒素雰囲気中で10000時間以上安定していた。部分的非発光部の出現および成長は全くなかつた。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で500hr(388cd/m² 駆動電圧上昇2.0V)、

40 【0112】さらに、同様にして作製した素子を85℃の高温槽に放置したところ、500時間後も発光面にむらを生なかつた。また、0.1mm以上のダークスポットの発生・成長はなかつた。

【0113】<実施例5>実施例1と同様に素子を作製した。ただし、上記正孔輸送層(TPD105)と電子注入輸送・発光層(AIQ3)の界面を共蒸着で20nm混合した(混合比1:1)。

【0114】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、16V・980mA/cm²で21400cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=525nm・色度座標x=

0.3 y=0.56)の発光が確認され、この発光は乾燥窒素雰囲気中で10,000時間以上安定していた。部分的非発光部の出現および成長は全くなかった。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で30,00hr(330cd/m²駆動電圧上昇1.5V)であった。

【0115】さらに、同様にして作成した素子を85℃の高温槽に放置したところ、500時間後も発光面にムラを生じなかった。また、0.1mm以上のダークスポットの発生・成長はなかった。

【0116】＜比較例1＞合成例1と同様に素子を作製した。ただし、HIM21の代わりに、4,4',4''-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)を用いた。

【0117】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、13V・518mA/cm²で21700cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=520nm・色度座標x=0.32y=0.56)の発光が確認された。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動で500hr(初期輝度381cd/m²、駆動電圧上昇2.5V)、であった。

【0118】さらに、同様にして作製した素子を85℃の高温槽に放置したところ、10時間で発光面にむらを生じた。また、ダークスポットの発生・成長も著しかった。

【0119】＜比較例2＞実施例1と同様に素子を作製した。ただし、HIM21の代わりに、銅フタロシアニンニルを10nmの厚さで用いた。このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、14V・532mA/cm²で21000cd/m²の緑色(発光極大波長λ_{max}=528nm・色度座標x=0.32y=0.57)の発光が確認された。輝度の半減期は10mA/cm²の定電流駆動駆動(初期輝度381cd/m²、駆動電圧上昇3.0V)したところ、200時間まで確認したがダークスポットの成長が激しく正確な輝度の測定は出来なかったであった。

【0120】さらに、同様にして作製した素子を85℃

の高温槽に放置したところ、100時間で発光面にむらを生じた。また、ダークスポットの発生・成長も著しかった。

【0121】

【発明の効果】以上より本発明の化合物を用いた有機EL素子は、素子の駆動時の駆動電圧上昇や輝度の低下、電流のリーク、部分的な非発光部の出現・成長を抑え、輝度の低下が小さく、高輝度で、高耐熱性等の信頼性が高く、陽電極や組み合わせる有機材料に最適な仕事関数を提供可能となり、連続発光信頼性の高い素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成例を示した概略構成図である。

【図2】合成例1の赤外吸収スペクトル図である。

【図3】合成例1の¹H-NMRスペクトル図である。

【図4】合成例2の赤外吸収スペクトル図である。

【図5】合成例2の¹H-NMRスペクトル図である。

【図6】合成例3の赤外吸収スペクトル図である。

【図7】合成例3の¹H-NMRスペクトル図である。

【図8】合成例3の¹³C-NMRスペクトル図である。

【図9】合成例4の赤外吸収スペクトル図である。

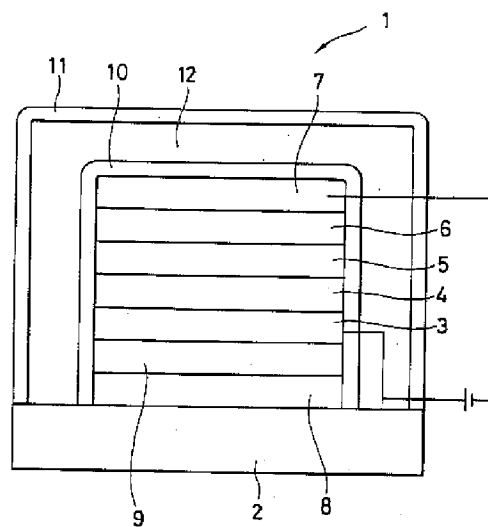
【図10】合成例4の¹H-NMRスペクトル図である。

【図11】合成例4の¹³C-NMRスペクトル図である。

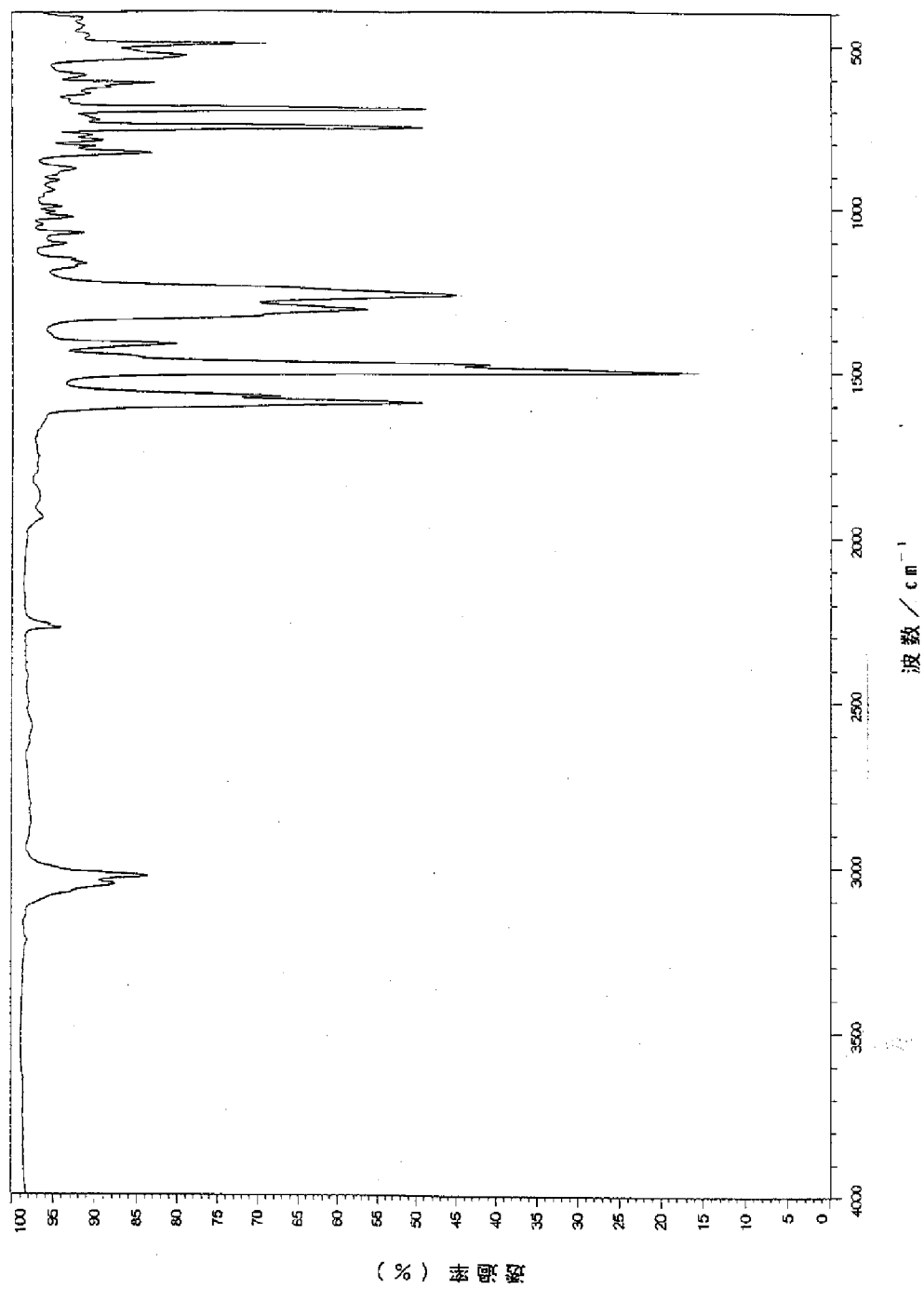
【符号の説明】

- 2 基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入・輸送層
- 5 発光層
- 6 電子注入・輸送層
- 7 陰極
- 8 カラーフィルター
- 9 蛍光変換フィルター
- 10 封止層
- 11 カバー

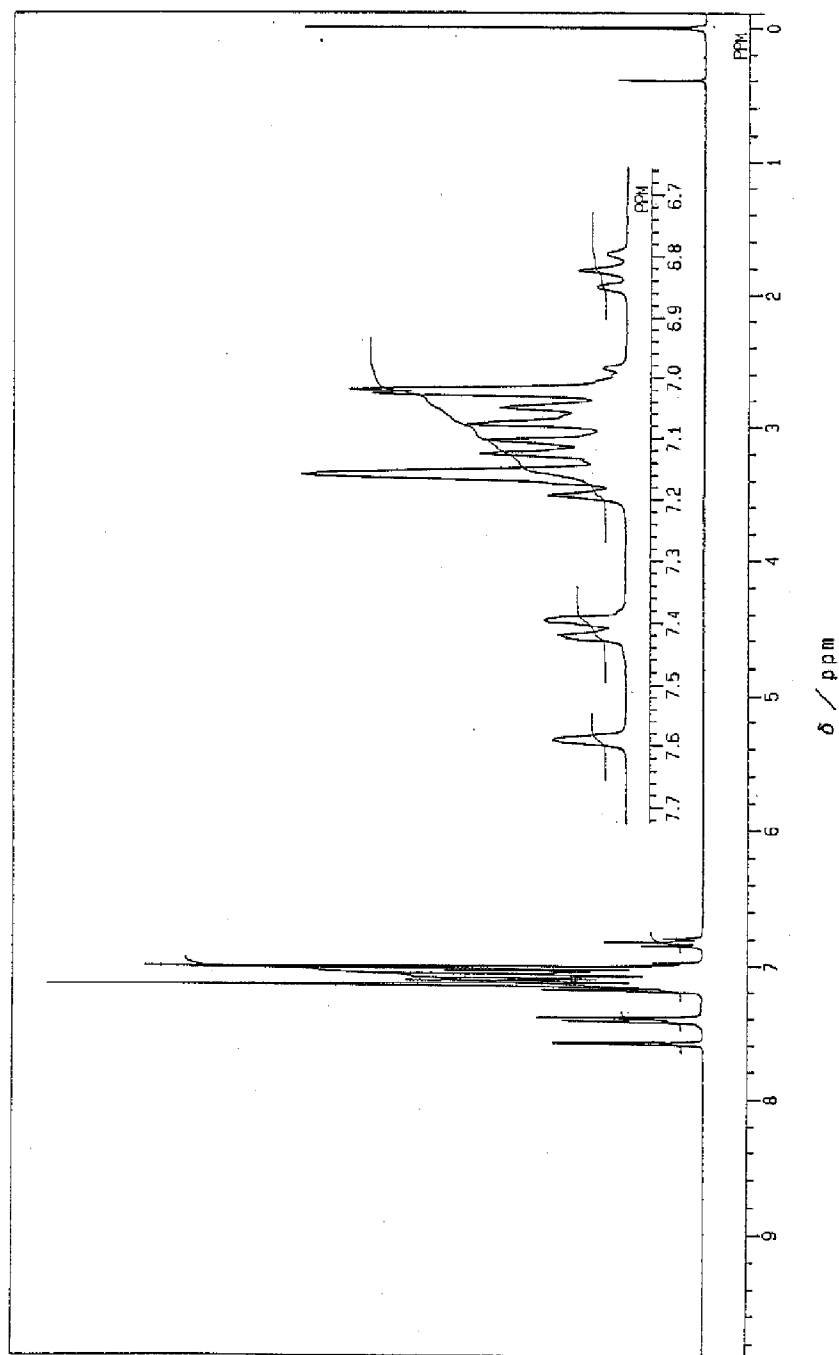
【図1】



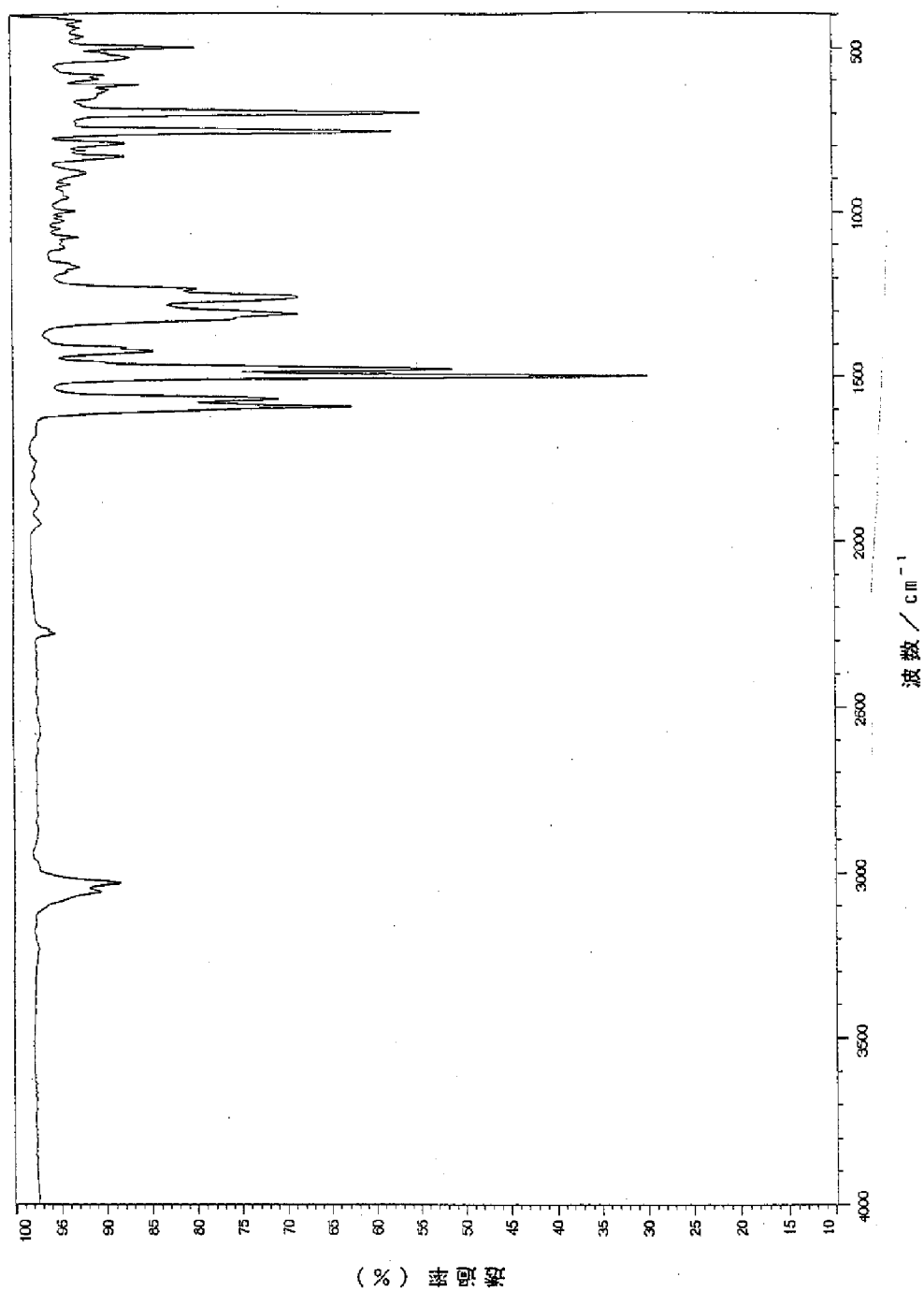
【図2】



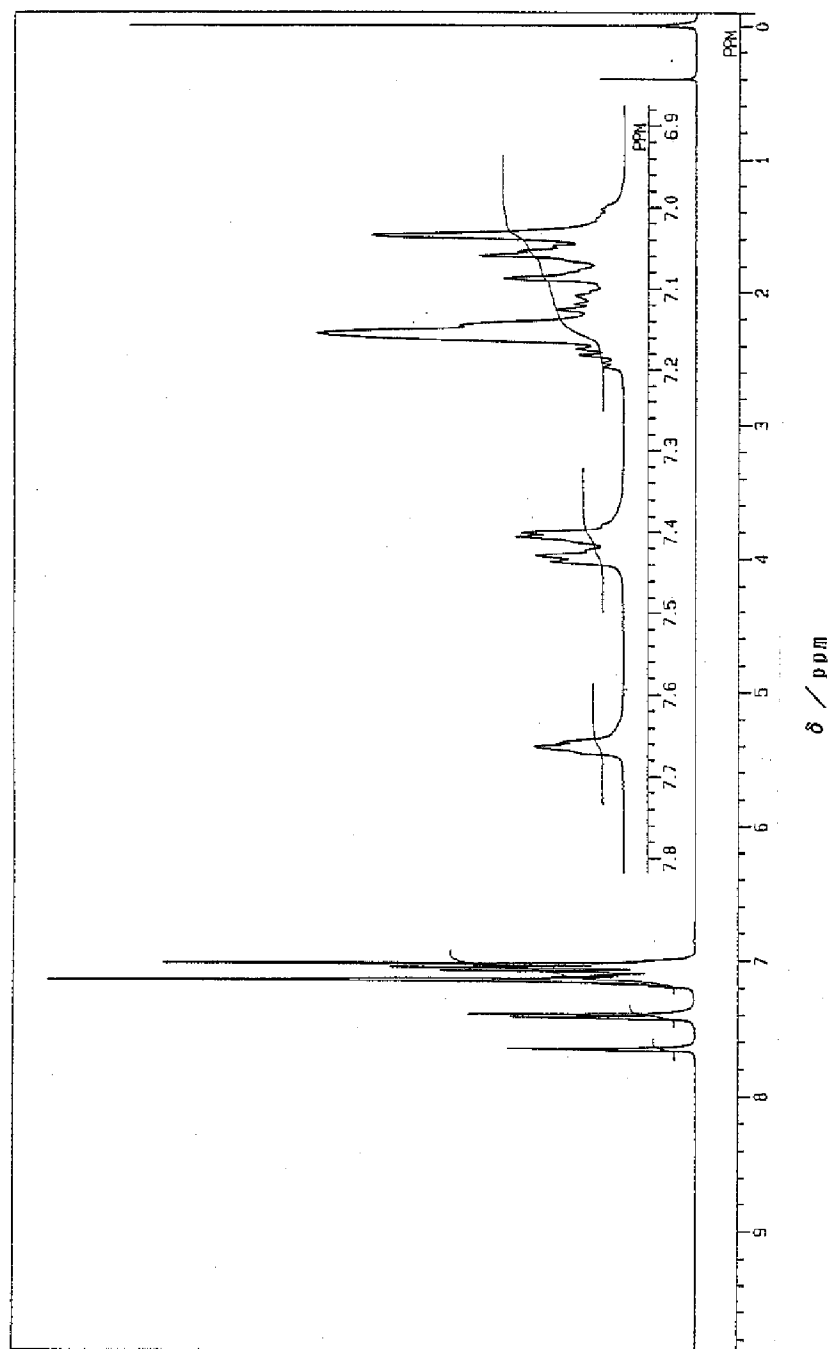
【図3】



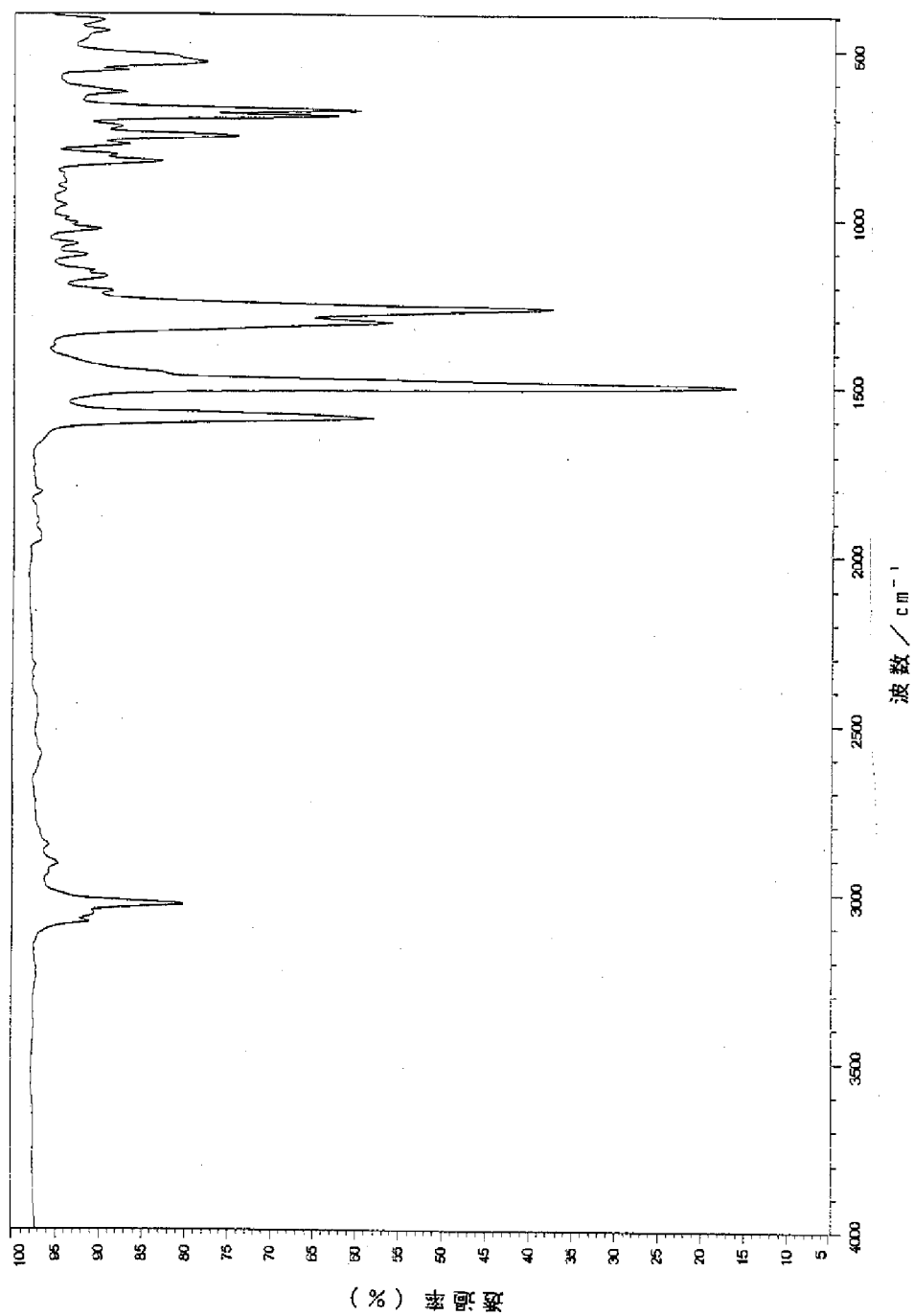
【図4】



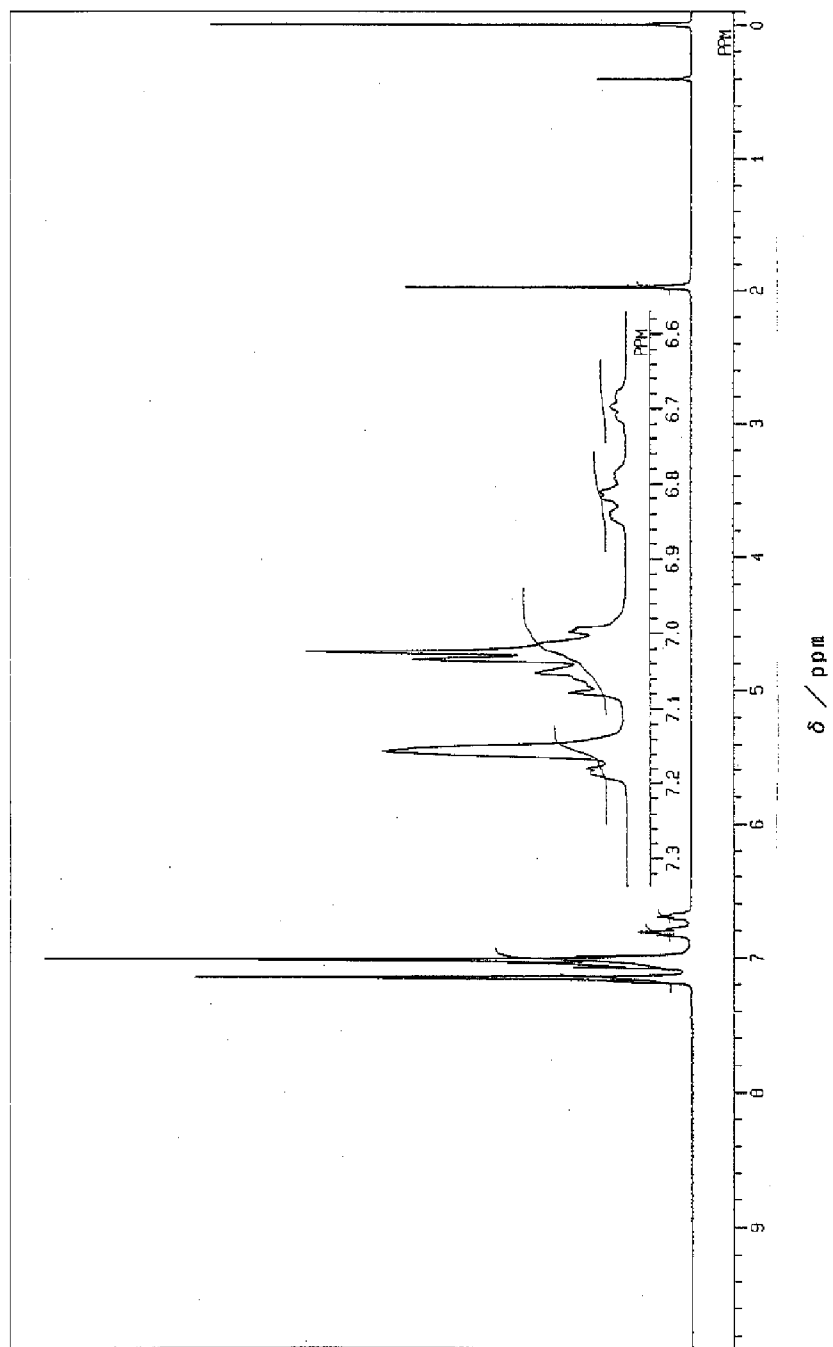
【図5】



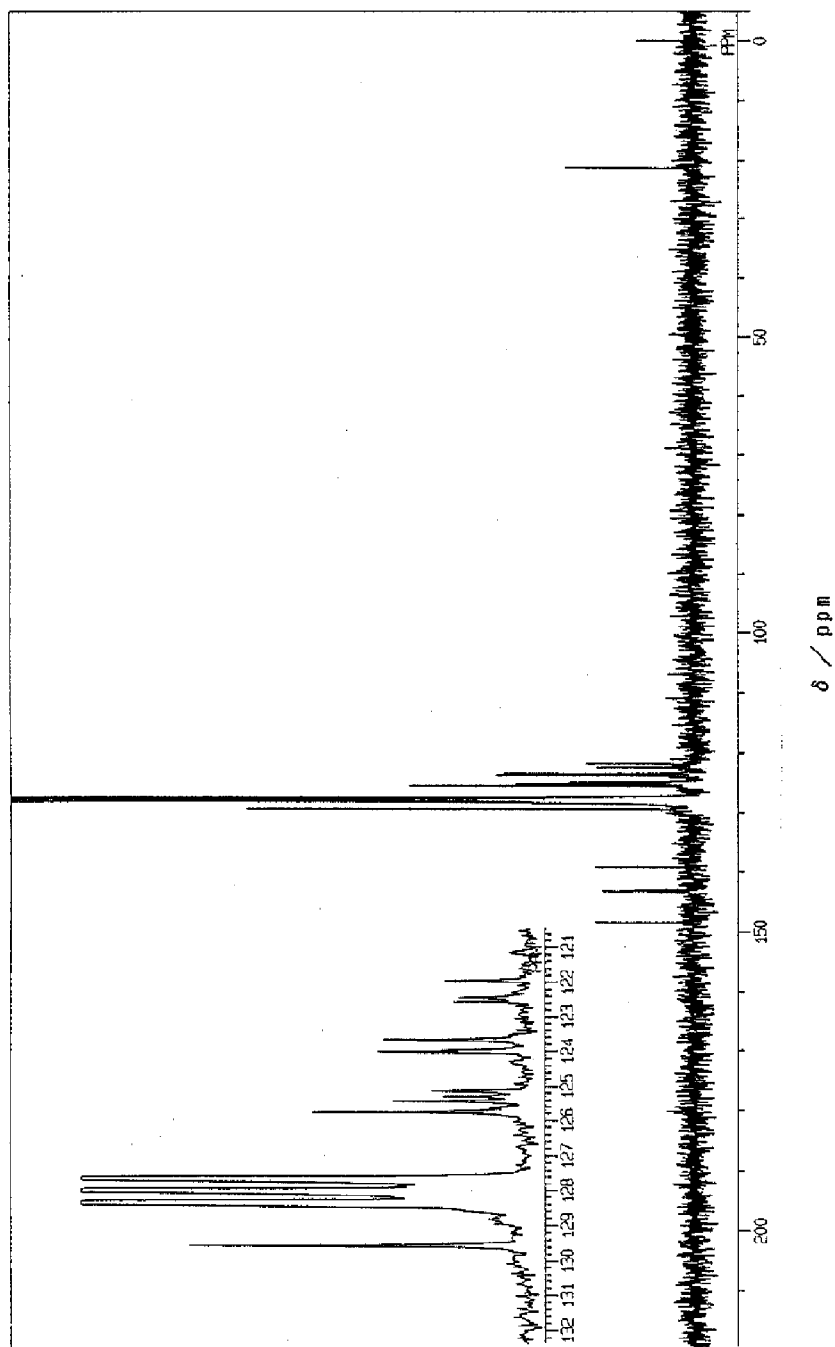
【図6】



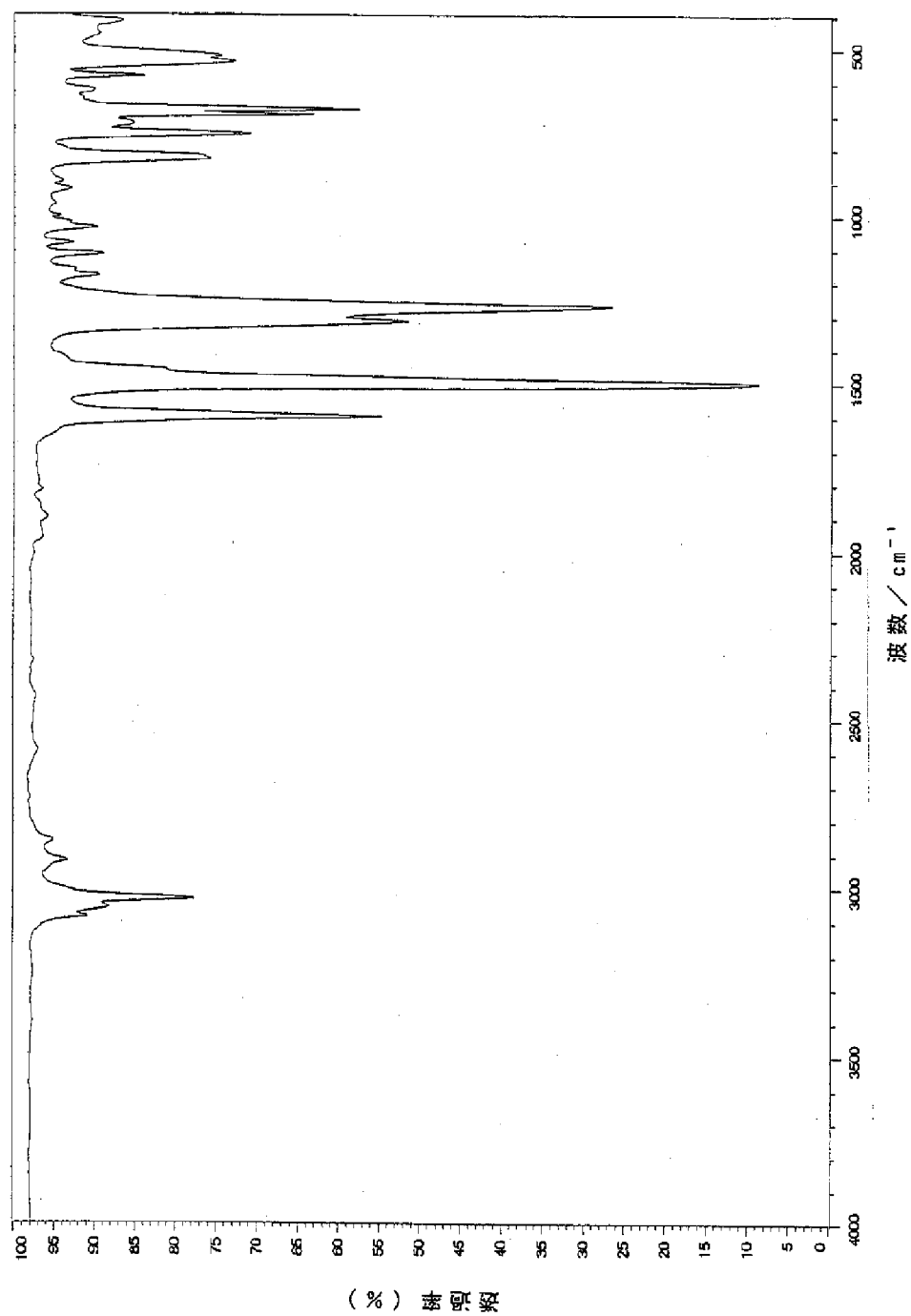
【図7】



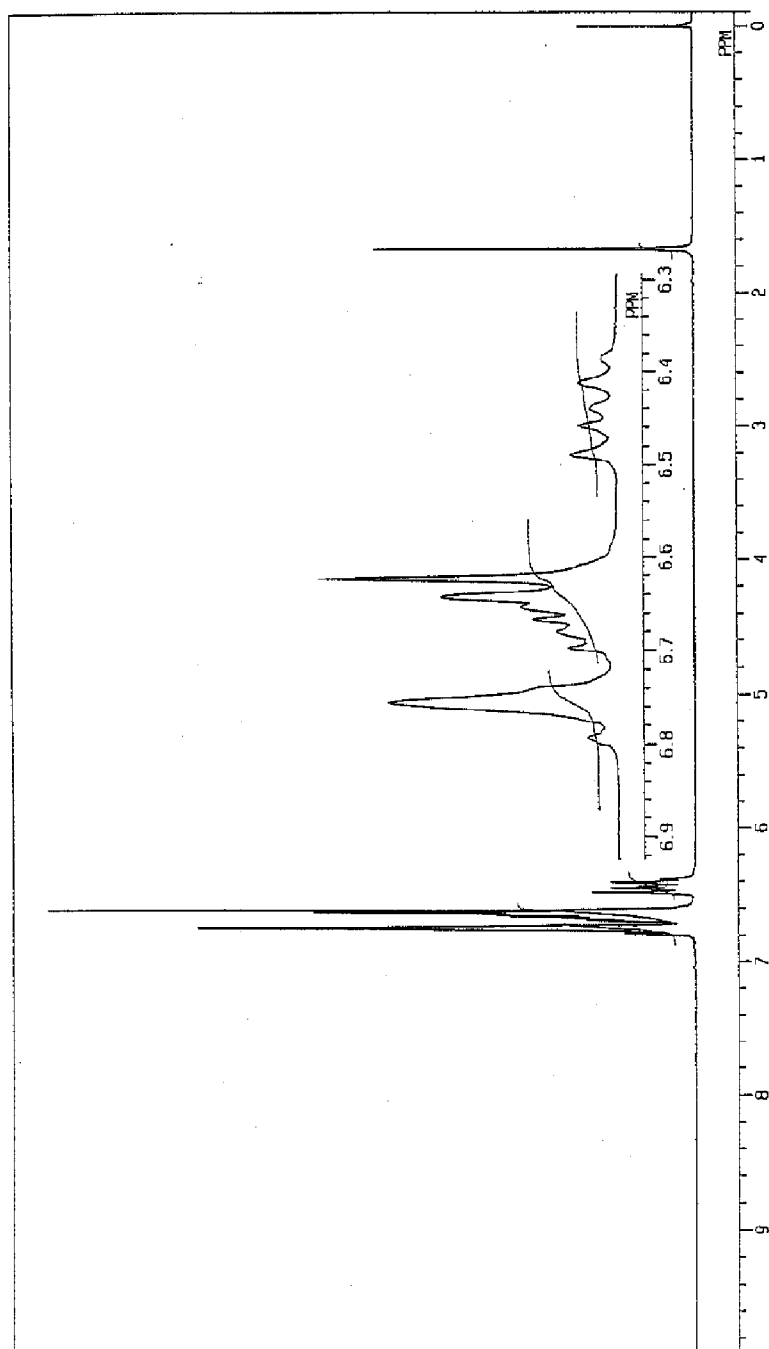
【図8】



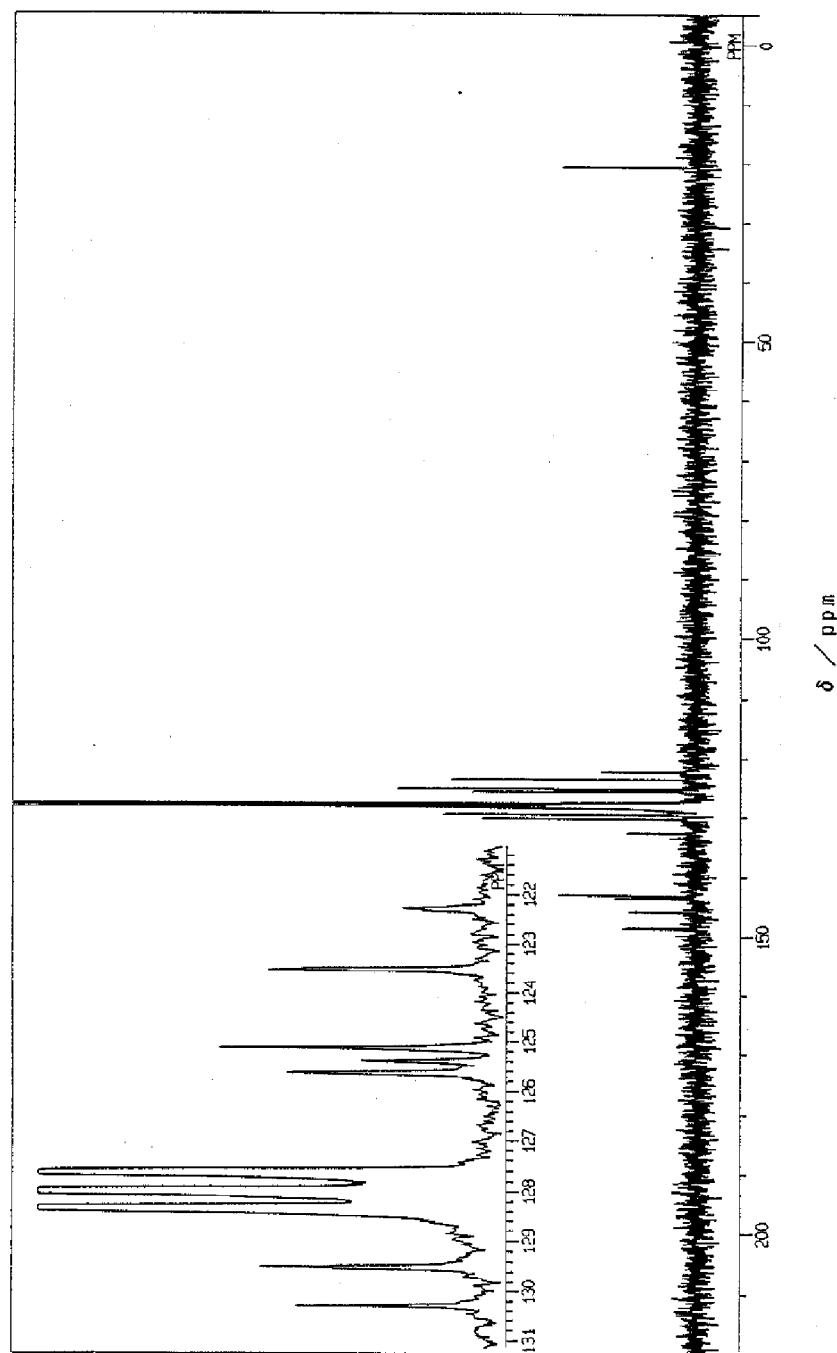
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 青谷 淳司
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-284252**

(43)Date of publication of application : **23.10.1998**

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

// C09K 11/06

(21)Application number : **09-101078**

(71)Applicant : **SHIROTA YASUHIKO**
TDK CORP

(22)Date of filing : **03.04.1997**

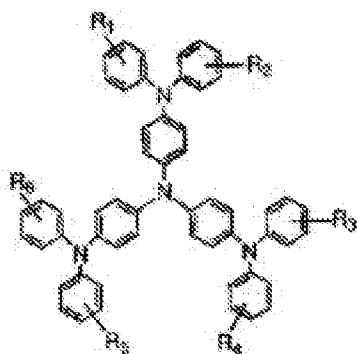
(72)Inventor : **INOUE TETSUJI**
SHIROTA YASUHIKO
AOTANI JUNJI

(54) **ORGANIC EL ELEMENT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain a driving voltage rise or lowering of luminance during element driving and appearance and growth of a current leakage and a non-luminous part and provide an organic EL element with its high heat resistance and high luminance by having at least one or more organic compound layers and at least one layer of these organic layers having a triaryl amine polymer.

SOLUTION: A particular organic compound is expressed by a formula, wherein R1 to R6 respectively denote H, an alkyl group, alkoxy group, a 3-phenyl group, a phenoxy group, 3-phenyl group, a phenoxy group, an aryl amino group, or diarylamino group. However, at least one of R1 to R6 is a 3-phenyl group, an aryl amino group, or di-aryl amino group. Since this compound is employed for a positive hole injection layer or a positive hole injection



transport layer, thin-film property is good, and uniform light emission is made possible. High-temperature driving can be withstood, light is efficiently emitted at a low driving voltage or current, and rise of the driving voltage is small during continuous driving.

Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the element which impresses an electric field to the laminated-structure thin film which consists of organic compounds, and emits light in detail about an organic electroluminescence (electroluminescence) element. still

more detailed doria specific to a hole injection layer -- it is using a reel amine polymer and is related with organic electroluminescence devices with a low driver voltage and stable drive, stable luminescence, high display quality, and high heat resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]An organic EL device is an element which emits light using discharge (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of having the composition which sandwiched the thin film containing a fluorescence organic compound by the negative pole and the anode, making an exciton (exciton) generate by making an electron and an electron hole pour in and recombine with said thin film, and this exciton being deactivated.

[0003]The feature of an organic EL device is that the high-intensity surface light about 100-100,000 cds / m² is possible by the low voltage not more than 10V, and luminescence from blue to red is possible by choosing the kind of fluorescent substance.

[0004]On the other hand, the problem of organic electroluminescence is that a luminescence life is short and preservation durability and reliability are low, and is as this cause, [0005](1) The physical change of an organic compound (uneven-ization of an interface arises by crystal domain growth etc., and it becomes a cause of degradation, short circuit, and dielectric breakdown of the electric charge pouring ability of an element.) If especially a with a molecular weight of 500 or less low molecular weight compound is used, an appearance and growth of a crystal grain will take place, and membranous will fall remarkably. Even if ruined, an appearance and growth of a remarkable crystal grain take place, decline in luminous efficiency and leak of current are caused, and it stops emitting light. It also becomes a cause of the dark spot which is a partial nonluminescent part.

[0006](2) Oxidation and exfoliation of the negative pole (in order to make pouring of an electron easy, Na-K-Li-Mg-Ca-aluminum etc. have been used as small metal of a work function, but these metal does not react to the moisture in the atmosphere, or oxygen, or it stops being able to take place and carry out electric charge pouring of the exfoliation of an organic layer and the negative pole) When membranes are formed in a spin coat etc. especially using a high molecular compound etc., the residual solvent and moisture, and decomposition product at the time of membrane formation promote oxidation reaction of an electrode, exfoliation of an electrode takes place, and a partial nonluminescent part is produced.

[0007](3) Luminous efficiency is low and there is much calorific value.

(Since current is sent in an organic compound, an organic compound must be placed under high field intensity, and generation of heat is not escaped.) Degradation and destruction of an element take place by melting, crystallization, the pyrolysis, etc. of an organic compound for the heat.

[0008](4) Photochemical change, electrochemical change, etc. of an organic compound layer (an organic matter deteriorates by sending current through an organic matter, defects, such as a current trap and an exciton trap, are produced, and element deterioration, such as a rise of driver voltage and a fall of luminosity, happens.) are mentioned.

[0009]Although used under various environment in the light-emitting device of practical use, especially, in a hot environment, the rearrangement of organic molecules, such as movement, diffusion, etc. of crystallization and the organic matter which is a physical

change of an organic compound, is started, and deterioration of display quality and destruction of an element are caused.

[0010]The anode and the negative pole interface which are interfaces of organic materials and an inorganic material, especially an anode interface have big influence on membranous [of the organic layer at the time of membrane formation], and produce the fault of an organic layer not being unevenly formed on the anode depending on a state, or being unable to form a good interface.

[0011]For this reason, using materials, such as phthalocyanine, polyphenylene vinylene, a polythiophene vacuum evaporation film, and an amine polymer, for the anode interface of an organic electroluminescence light emitting device conventionally is reported.

However, when phthalocyanine (a U.S. Pat. No. 4720432 specification or JP,63-295695,A) is used, the phthalocyanine itself by micro crystallite nature. In an initial state, in order to promote crystallization of the material carried upwards, even when it is good, it becomes a dark spot and causes, such as emission unevenness, in the long run, and is not desirable. In order that ionic impurities, such as a leaving group at the time of involving in the impurity in the air, such as moisture, or changing from a precursor, in order to use the wet process of a spin coat etc., may mix, polyphenylene vinylene has quick oxidation of an electrode and causes a remarkable rise of brightness degradation or driver voltage.

[0012]A polythiophene vacuum evaporation film has a degree of polymerization of a polythiophene, and large ***** at the time of vacuum evaporation, It is difficult that the reproducibility of good element production is low, and to thicken thickness, since the polythiophene itself has optical absorption in the light range, and the fault of fully being unable to reform the surface state of ITO arises. Although dendrimer material (JP,4-308688,A), tetramine material (U.S. Pat. No. 439627 specification), triamine material (JP,8-193191,A), etc. are reported as an amine system polymer, In sufficient heat resistance, especially a high-temperature-preservation state, the homogeneity and the stability of the film on the anode are not obtained.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Especially the purpose of this invention is to provide an organic EL device with the various luminescent color with high reliability and luminous efficiency using light and an electronic functional material with little a physical change, photochemical change, and electrochemical change.

[0014]The organic thin film which formed the compound with high amorphous nature and high affinity with the anode with vacuum deposition is used, The drive voltage rise at the time of the drive of an element, the fall of luminosity, leak of current, and an appearance and growth of a partial nonluminescent part are suppressed, and the fall of luminosity is providing a high-intensity organic EL device highly [it is small and / reliability, such as high heat resistance,].

[0015]In the organic EL device using a multilayer film, it is giving the optimal work function for a positive electrode or the organic materials to combine, and providing a heat-resistant high organic EL device.

[0016]

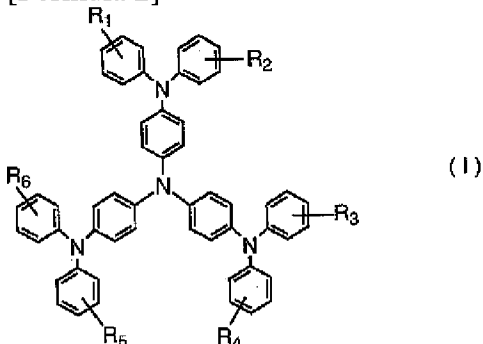
[Means for Solving the Problem]Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (4).

(1) An organic EL device containing a compound which has an organic compound layer

of at least one or more layers and by which at least one layer of this organic layer is expressed with following formula (I).

[0017]

[Formula 2]



[0018](R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, and R₆ express a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, 3-phenyl group, a phenoxy group, an arylamino group, or a diaryl amino group among formula (I), respectively.) However, at least one of R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, and the R₆ is 3-phenyl group, an arylamino group, or a diaryl amino group.

(2) An organic EL device which has a hole-injection transporting bed and a luminous layer at least and with which said hole-injection transporting bed contains a compound of the above (1) as said organic compound layer.

(3) An organic EL device which has a hole injection layer and a luminous layer and with which said hole injection layer contains a compound of the above (1) as said organic compound layer.

(4) One organic EL device of above-mentioned (1) - (3) with which a luminous layer contains a hole-injection transportability compound and an electron injection transportability compound.

[0019]

[Function]Since the organic EL device of this invention uses for an electron hole (hole) pouring layer or a hole pouring transporting bed the compound expressed with the above-mentioned formula (I), filminess becomes good, it is uniform and uniform luminescence is possible for it. It will be stable under the atmosphere for one year or more, and crystallization will not be caused. in order to optimize hole injection efficiency -- doria specific to molecular structure -- it has a reel amine polymer It can be equal also to an elevated-temperature drive, and light is efficiently emitted by low driver voltage and low driving current. The organic EL device of this invention has the small rise of driver voltage at the time of a continuation drive. The luminescence maximum wavelength of the EL element of this invention is about 400-700 nm.

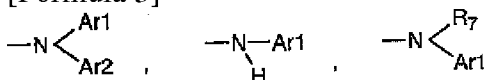
[0020]

[Embodiment of the Invention]The organic EL device of this invention contains the compound which has an organic compound layer and in which the organic compound layer of at least one layer has a skeleton expressed with the above-mentioned formula (I).

[0021]Explanation of the above-mentioned formula (I) will express R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆, **, a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, 3-phenyl group, a phenoxy group, an arylamino group, or a diaryl amino group. Although R₁, R₃, R₅, R₂, R₄, and R₆ are the same respectively, they may usually differ. As an alkyl group, the alkyl group

which has a straight chain of the carbon numbers 1-6 or branching is usually mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-6 of an alkyl part is preferred, and, specifically, a methoxy group, an ethoxy basis, t-butoxy group, etc. are mentioned. The phenyl group may have a substituent and the alkoxy group of the carbon numbers 1-6, such as an alkyl group of the carbon numbers 1-6, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, a methoxy group, and an ethoxy basis, a phenoxy group, etc. are mentioned as such a substituent. As for these substituents, it is preferred to have a substituent at least in 3- of a mother skeleton. As an arylamino group or a diaryl amino group, [0022]

[Formula 3]



[0023]*****. The above-mentioned Ar₁ and Ar₂, respectively A phenyl group, a biphenyl (o, m, p) group or alpha, beta-naphthyl group, An anthryl group, a phenan tolyl group, a pyrenyl group, or a peri RENIRU group is expressed, and these may be replaced by the alkyl group, the aryl group, the alkoxy group, the amino group, or benzoyl of the carbon numbers 1-3. R₇ is an alkyl group of the carbon numbers 1-5.

[0024]As an aryl group which a methyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. are mentioned, and replaces Ar₁ and Ar₂ as an alkyl group of the carbon numbers 1-3 which replace Ar₁ and Ar₂, it may be a thing of a monocycle or many rings, and the thing of the total carbon numbers 6-20 is preferred. A phenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a phenan tolyl group, a pyrenyl group, etc. are mentioned, and, specifically, especially a phenyl group is preferred. These aryl groups may be replaced further and an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an ARIROKISHIRU group, etc. are mentioned as such a substituent. As an alkoxy group which replaces Ar₁ and Ar₂, the thing of the carbon numbers 1-6 of an alkyl part is preferred, and, specifically, a methoxy group, an ethoxy basis, t-butoxy group, etc. are mentioned. These may be replaced further. As an amino group which replaces Ar₁ and Ar₂, Although it may have a substituent also with unsubstituted, as what has a substituent, A diaryl amino group, an alkyl arylamino group, a diaryl amino group, etc. with above Ar₁, such as a dimethylamino group, a diethylamino group, a diphenylamino group, a phenylbiphenyl amino group, and a bis(biphenyl)amino group, Ar₂, R₇, etc. are mentioned. Benzoyl may have a substituent and the thing quoted by the aryl group and the same thing are mentioned as such a substituent.




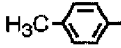
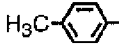
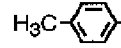
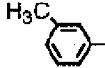
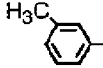
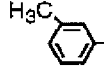
















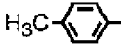
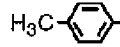
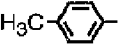
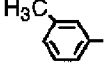
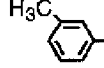
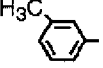
[0025]Especially 2-6, and also at least one 3-6 in these R₁ - R₆ need to be 3 phenyl groups, an arylamino group, and/or a diaryl amino group.

[0026]The desirable example of the above-mentioned formula (I) is shown below.

[0027]

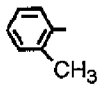






















































[Table 1]

表 1

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
1	3			H-	3			H-	3			H-
2	3			H-	3			H-	3			H-
3	3			H-	3			H-	3			H-
4	3			H-	3			H-	3			H-
5	3			H-		H-		H-		H-		H-
6	3			H-	3	H ₃ C-		H-	3	H ₃ C-		H-
7	3			H-	3			H-	3	H ₃ C-		H-
8	3		4	H ₃ C-	3		4	H ₃ C-	3		4	H ₃ C-
9	3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-
10	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
11	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
12	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-

[0028]
[Table 2]










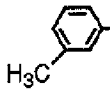
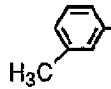
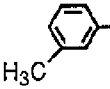
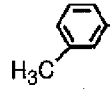
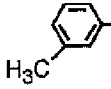
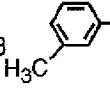
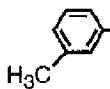
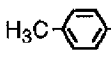
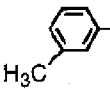
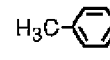
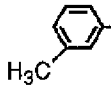
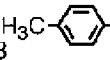
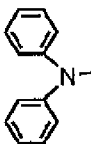
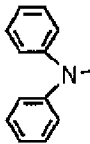
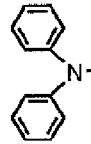
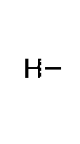
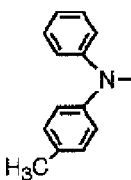
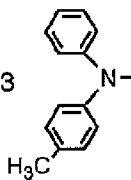
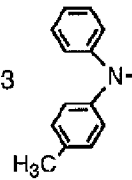
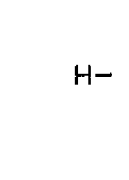
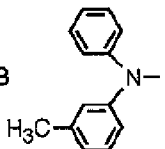
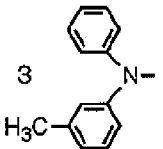
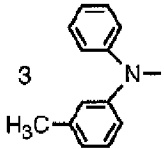
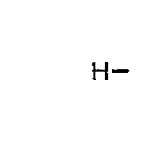
表 2

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
13	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-	3		3	CH ₃ O-
14	3		4	CH ₃ O-	3		4	CH ₃ O-	3		4	CH ₃ O-
15	3		3		3		3		3		3	
16	3		3		3		3		3			H-
17	3		3		3			H-	3			H-
18	3		4		3		4		3		4	
19	3		3		3		3		3		3	
20	3		3		3		3		3		3	
21	3		3		3		3		3		3	
22	3		3		3		3		3		3	
23	3		3			H-	3			H-	3	

[0029]

[Table 3]

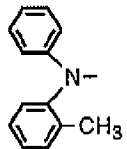
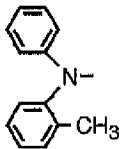
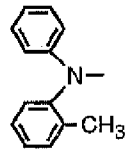
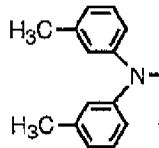
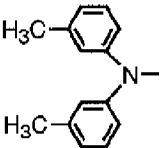
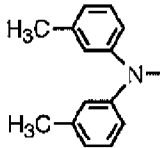
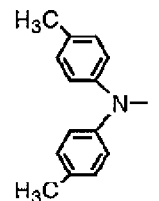
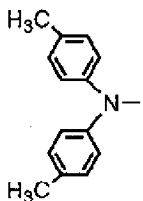
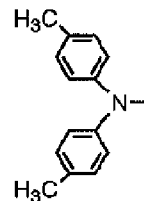
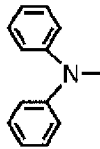
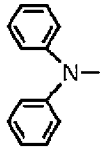
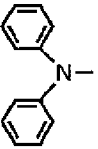
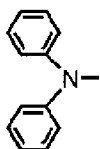
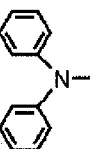
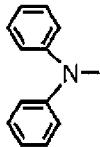
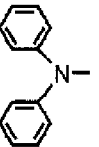
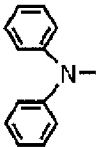
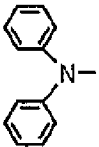
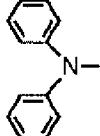
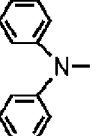
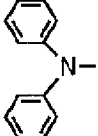
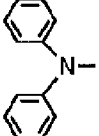
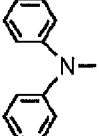
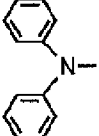
表 3

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
24	3		3		3	H ₃ C-	3		3	H ₃ C-	3	
25	3		3		3		3		3	H ₃ C-	3	
26	3		3		3		3		3		3	
27	3		3		3		3		3		3	
28	3		H-	3		H-	3		H-	3		
29	3		H-	3		H-	3		H-	3		
30	3		H-	3		H-	3		H-	3		

[0030]

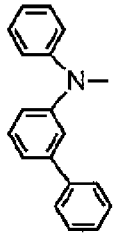
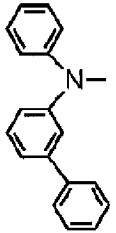
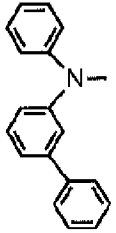
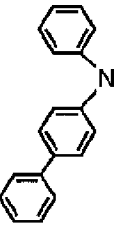
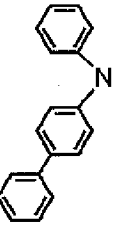
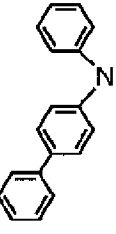
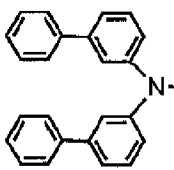
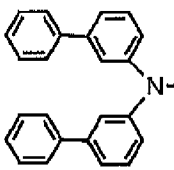
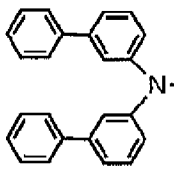
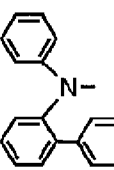
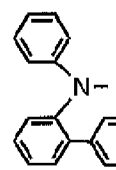
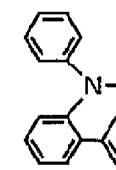
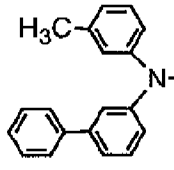
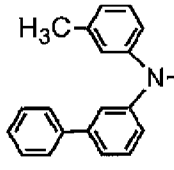
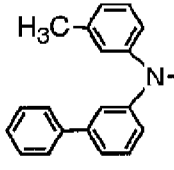
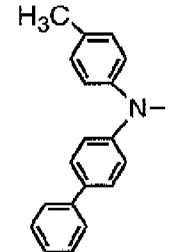
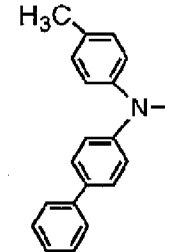
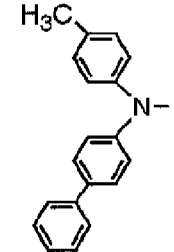
[Table 4]

表 4

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
31	3		H-	3		H-	3		H-			
32	3		H-	3		H-	3		H-			
33	3		H-	3		H-	3		H-			
34	4		H-		H-		H-		H-		H-	
35	4		H-	4		H-		H-		H-		H-
36	4		4		H-		H-		H-		H-	
37	4		4		4		4		H-		H-	
38	4		4		4		4		4		4	

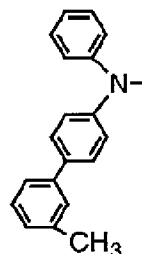
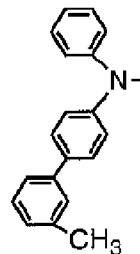
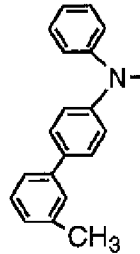
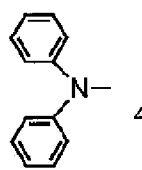
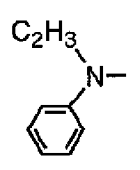
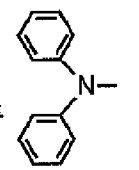
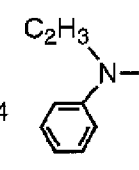
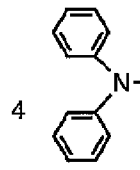
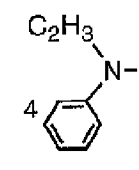
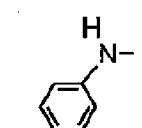
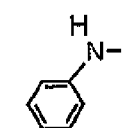
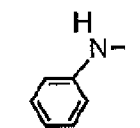
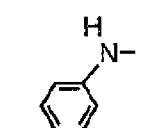
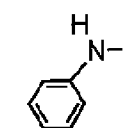
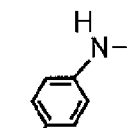

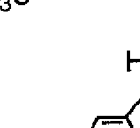
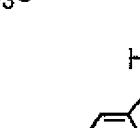
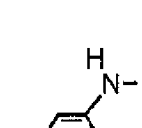
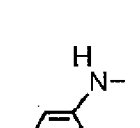
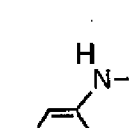

[0031]
[Table 5]

表 5

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
39	4			H-	4			H-	4			H-
40	4			H-	4			H-	4			H-
41	4			H-	4			H-	4			H-
42	4			H-	4			H-	4			H-
43	4			H-	4			H-	4			H-
44	4			H-	4			H-	4			H-

[0032]
[Table 6]

表 6

化合物 No.	置換位	R ₁	置換位	R ₂	置換位	R ₃	置換位	R ₄	置換位	R ₅	置換位	R ₆
45	4		H-	4		H-	4		H-			
46	4		4		4		4		4		4	
47	4		H-	4		H-	4		H-			
48	4		H-	4		H-	4		H-			
49	4		H-	4		H-	4		H-			
50	3		H-	3		H-	3		H-			
51	3		C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉	H-	C ₄ H ₉			

[0033]The compound of this invention can be provided by condensing the aromatic amine of halogenated aromatics, the 1st class, or the 2nd class by an Ullmann reaction. An iodination aryl compound, and arylamino or a diaryl amino compound is preferably compoundable by condensing by an Ullmann reaction especially.

[0034]The compound of this invention can be identified with a mass analysis and

infrared-absorption-spectrum (IR) ^1H nuclear magnetic resonance spectrum (NMR) etc.
[0035]The compound of these inventions has about 640 to 2000 molecular weight, It has a high-melting point of not less than 190-300 **, and the high glass transition temperature of 80-200 ** is shown, with the usual vacuum deposition etc., it is transparent, beyond a room temperature forms a stable amorphous state, it is obtained as a smooth and good film, and, moreover, it is maintained over a long period of time. The melting point is not shown but some compounds of this invention present an amorphous state also in an elevated temperature. Therefore, it can thin-film-ize by itself, without using binder resin.

[0036]The EL element of this invention has an organic compound layer of at least one layer, and the organic compound layer of at least one layer contains the compound of this invention. The example of composition of the organic EL device of this invention is shown in drawing 1. The organic EL device shown in the figure has the anode 3, a hole injection and a transporting bed 4, the luminous layer 5, the electron injection transporting bed 6, and the negative pole 7 one by one, Furthermore, it becomes an organic electroluminescence color display by laminating and forming the light filter 8, the fluorescence conversion filter 9, said organic EL device, the sealing layer 10, and the covering 11 one by one on the glass substrate 2.

[0037]A luminous layer has an electron hole (hole) and electronic pouring functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of an electron hole and an electron generate an exciton. A hole-injection transporting bed has a function which bars the function which makes pouring of the electron hole from the anode easy, the function to convey an electron hole stably, and transportation of an electron, and an electron injection transporting bed has a function which bars the function which makes pouring of the electron from the negative pole easy, the function to convey an electron stably, and transportation of an electron hole.

these layers increase - shut up the electron hole and electron which are poured in to a luminous layer -- carry out, a recombination area is made to optimize and luminous efficiency is improved.

An electron injection transporting bed and a hole-injection transporting bed are provided if needed in consideration of the high level of each function of the electron injection of the compound used for a luminous layer, electron transportation, a hole injection, and electron hole transportation. For example, when the hole-injection transportation function or electron injection transportation function of the compound used for a luminous layer is high, a luminous layer can have composition which serves both as a hole-injection transporting bed or an electron injection transporting bed, without providing a hole-injection transporting bed or an electron injection transporting bed. It is necessary to provide neither a hole-injection transporting bed nor an electron injection transporting bed depending on the case. A hole-injection transporting bed and an electron injection transporting bed may be separately provided in a layer with a pouring function, and a layer with a transportation function in each.

[0038]By what thickness is controlled for taking into consideration the carrier mobility and carrier densities (decided by ionization potential and electron affinity) to combine, such as a luminous layer, an electron injection transporting bed, and a hole-injection transporting bed. It is possible to set up a recombination area and a luminous region freely, and design of the luminescent color, control of the light emitting luminance and

the emission spectrum by the cross protection of two electrodes, and control of the spatial distribution of luminescence are enabled.

[0039]The case where the compound of this invention is used for a hole-injection transporting bed is explained. What is necessary is to vapor-deposit the compound of this invention, or to make it distribute in a resin binder, to coat a hole-injection transporting bed, and just to form it. If it vapor-deposits especially, good amorphous films will be obtained.

[0040]What is necessary is just to choose suitably the fluorescence substance used for a luminous layer from one or more sorts of the fluorescence substance used together with the compound of this invention in the luminous layer which what is necessary is just to have chosen from what has the fluorescence of long wavelength more, and was described above, when using the compound of this invention for a hole-injection transporting bed. In such a case, the compound of this invention can be used also for a luminous layer.

[0041]The hole-injection transported material more than a kind may be combined with a hole-injection transporting bed. As for especially a desirable thing, it is preferred to laminate the hole-injection transported material to combine with a hole injection layer and an electron hole transporting bed on ITO at the small order of ionization potential, for example, and its filmness is good in the ITO surface, It is preferred to use the hole-injection material which can form a uniform thin film also on the ITO surface which has variation in hydrophilic nature. Since vacuum evaporation can be used when element-izing, an about 1-10-nm thin film can also be made pinhole[homogeneity and]-free. Decline in efficiency can be prevented by adjusting thickness, a refractive index, etc. using the interference light effects, such as the luminescent color, light emitting luminance, spatial distribution of luminescence.

[0042]It is preferred to use the compound currently indicated by JP,63-295695,A, JP,5-234681,A, JP,8-48656,A, etc. for the electron hole transporting bed which faces a luminous layer.

[0043]Although the compound of this invention can also be used, the compound of this invention has a phenylenediamine skeleton, and its donor nature is dramatically strong and it tends to consider an interaction to which fluorescence intensity, such as exciplex, falls as a luminescent material. Therefore, there are evils, such as decline in luminous efficiency and a color purity fall by broadcloth-izing of an emission spectrum, and it is not desirable. However, when a luminescent material without an interaction is used, it can use as a hole (electron hole) transported material.

[0044]Although it is applicable to either a hole injection layer, an electron hole transporting bed a luminous layer or a hole-injection transporting bed, since the compound of this invention has good hole-injection nature, it is preferred to use for a hole injection layer or a hole-injection transporting bed. The compound of this invention can be used for a hole injection layer, and luminous efficiency can be highly maintained by providing an electron hole transporting bed with few interactions, such as TPD.

[0045]A luminous layer may be made to contain a fluorescent substance in this invention. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such a fluorescence substance, for example is mentioned. quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris(8-quinolinolato) aluminum, thru/or the derivative of those, tetraphenylbutadiene,

anthracene, perylene, coronene, and 12-phthaloperi -- non, a derivative etc. are mentioned. The phenyl anthracene derivative of Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to], the tetra aryl ethene derivative of Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to], etc. are mentioned.

[0046]It is preferred to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the use as a dopant is preferred.

[0047]As a host substance, a quinolinolato complex is preferred and the aluminium complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further is preferred. As such an aluminium complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70733,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0048]First specifically Tris(8-quinolinolato) aluminum, bis(8-quinolinolato)magnesium, Bis(benzo {f}-8-quinolinolato)zinc, bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminumoxide, Tris(8-quinolinolato) indium, tris(5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolatolithium, tris(5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are bis(5-chloro-8-quinolinolato)calcium, 5,7-dichloro 8-quinolinolatoaluminum, tris(5,7-dibromo-8-hydroxyquinolinolato) aluminum, poly [zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-kino RINIRU)methane], etc.

[0049]May be other ligands an aluminium complex which it has besides an eight quinolinol thru/or its derivative, and as such a thing, Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(alt. crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(metha-crezolate)aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-crezolate)aluminum(III) , Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-dimethyl phenolate) aluminum (III) and bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(3,5-di-tert-butyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,4,6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2,3,5,6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(1-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(2-NAFUTORATO) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(ortho-phenylphenolate) aluminum (III) and bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(para-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(meta-phenylphenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(3,5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)(3,5-di-tert-butyl phenolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato)(****- crezolate) aluminum (III), Bis(2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato)(para-phenylphenolate) aluminum (III), There are bis(2-methyl-5-cyano 8-quinolinolato)(alt. crezolate) aluminum (III), bis(2-methyl-6-trifluoromethyl 8-quinolinolato)(2-NAFUTORATO) aluminum (III), etc.

[0050]in addition, bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2,4-dimethyl- 8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo

bis(2,4-dimethyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(2-methyl-4-methoxy quinolinolato)aluminum (III). bis(5-cyano 2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III) -mu-oxo bis(5-cyano 2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III). bis(2-methyl-5-trifluoromethyl 8-quinolinolato)aluminum (III) -- it may be -mu-oxo bis(2-methyl-5-trifluoromethyl 8-quinolinolato)aluminum (III) etc.

[0051]As other host substances, the phenyl anthracene derivative of a Japanese Patent Application No. [No. 110569 / six to] statement, the tetra aryl ethene derivative of a Japanese Patent Application No. [No. 114456 / six to] statement, etc. are preferred.

[0052]As a luminous layer, it shall combine with the above-mentioned host substance, and also it is also preferred to consider it as the mixed layer of the hole-injection transportability compound more than a kind and at least one or more sorts of electron injection transportability compounds at least, and it is preferred to make a dopant contain in this mixed layer. As for the content of the compound in such a mixed layer, it is preferred to consider it as further 0.1 - 15wt% 0.01 - 20wt%. When the content of a compound influences carrier transport mostly (more than 1wt%), it is good also considering said dopant as a mixed layer material. The luminous wavelength characteristic of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of an element improve.

[0053]In a mixed layer, since the hopping conduction path of a career is made, each career moves very sexually in the inside of a superior substance and reverse polar career pouring becomes difficult to take place, an organic compound becomes difficult to receive a damage and there is an advantage that an element life is extended, but. While being able to change the luminous wavelength characteristic which the mixed layer itself has by making such a mixed layer contain the above-mentioned dopant and being able to make a luminous wavelength shift to long wavelength, luminescence intensity is raised and the stability of an element improves.

[0054]What is necessary is just to choose respectively the hole-injection transportability compound and electron injection transportability compound which are used for a mixed layer from the compound for the after-mentioned hole-injection transporting beds, and the compound for electron injection transporting beds. Especially, as an electron injection transportability compound, it is preferred to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris(8-quinolinolato) aluminum (AlQ3). It is also preferred to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetraarylamine derivative.

[0055]It is still more preferred to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole-injection transporting beds, for example, the tetraphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transporting materials, and a styryl amine derivative and an amine derivative with an aromatic condensed ring.

[0056]Although the mixture ratio is determined by taking into consideration each carrier mobility and carrier concentration, Generally, it is preferred to make it 1 / 99 - 99/1, further 10 / 90 - 90/10, and the weight ratio of a compound which has the compound / electron injection transportation function of a hole-injection transportability compound become about 20 / 80 to 80/20 especially.

[0057]It is preferred that less than the thickness of an organic compound layer carries out from the thickness equivalent to one layer of molecular layers, as for the thickness of a mixed layer, it is preferred to specifically be referred to as 1-85 nm, and it is preferred to be especially referred to as 5-50 nm further 5-60 nm.

[0058]Although the vapor codeposition evaporated from a different deposition source as a formation method of a mixed layer is preferred, when steam pressure (evaporating temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixed layer uniformly, depending on the case, a compound may exist in island shape. Generally, a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent substance, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0059]An electron injection transporting bed may be provided in this invention.

Quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand the derivative of eight-quinolinol-less ****, such as tris(8-quinolinolato) aluminum (AlQ3), at an electron injection transporting bed, An oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used. An electron injection transporting bed may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is preferred to use tris(8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electron injection transporting bed should just be based on vacuum evaporation etc. like a luminous layer.

[0060]When using the compound of this invention for a luminous layer, to a hole-injection transporting bed and an electron injection transporting bed. The various organic compounds indicated to the various organic compounds used for the usual organic EL device, for example, JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, etc. can be used. To a hole-injection transporting bed, for example, the third class of aromatic amine, a hydrazone derivative, Can use a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, indole derivatives, etc., and to an electron injection transporting bed. An organometallic complex derivative, an oxadiazole derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative and quinoxaline derivatives, such as aluminum quinolinol, a diphenyl quinone derivative, a perylene derivative, a fluorene derivative, etc. can be used.

[0061]Especially although the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole-injection transporting bed, and the thickness in particular of an electron injection transporting bed are not limited but it changes also with designs and formation methods of a recombination area and a luminous region, it is usually preferred to be referred to as 10-200 nm about 5-500 nm.

[0062]What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole-injection transporting bed and the thickness of an electron injection transporting bed are based on the design of a recombination-radiation field.

[0063]As for a pouring layer, when dividing the pouring layer and transporting bed of an electron or an electron hole, it is preferred that 1 nm or more and a transporting bed set to not less than 20 nm.

[0064]The maximum of the thickness of the pouring layer at this time and a transporting bed is [in a pouring layer] usually about 500 nm at about 100 nm and a transporting bed.

It is also the same as when providing two layers of pouring transporting beds about such thickness.

[0065]By what thickness is controlled for taking into consideration the carrier mobility and carrier density (decided by ionization potential and electron affinity) of the luminous layer and electron injection transporting bed to combine, or a hole-injection transporting bed. It is possible to ***** a recombination area and a luminous region freely, and design of the luminescent color, control of the light emitting luminance and the emission spectrum by the cross protection of two electrodes, and control of the spatial distribution of luminescence are enabled.

[0066]It is preferred to use the alloy which contains a small material of a work function, for example, Li, Na, K, Mg, aluminum, Ag, In(s), or these one or more sorts in the negative pole. As for the negative pole, it is preferred that a crystal grain is fine, and it is preferred especially that it is an amorphous state. As for the thickness of the negative pole, it is preferred to be referred to as about 10-1000 nm.

[0067]Closure effect-ization improves aluminum and a fluorine system compound by vacuum evaporation and carrying out weld slag at the end of electrode formation.

[0068]In order to carry out surface light of the EL element, the thing with at least one transparent electrode for which the material and thickness of the anode are determined that the transmissivity of luminescent light will be not less than 80% preferably since the material of the negative pole has restriction as it was, and it carries out, needs to be translucent and being described above is preferred. Specifically, it is preferred to, use ITO (tin dope indium oxide), IZO (zinc dope indium oxide), SnO₂, nickel, Au, Pt, Pd, polypyrrole, etc. for the anode for example. As for the thickness of the anode, it is preferred to be referred to as about 10-500 nm. In order to improve the reliability of an element, it is required for driver voltage to be low, but ITO of 10-30ohms / ** (80-300 nm in thickness) is mentioned as a desirable thing. Actually, the cross protection by reflection by an ITO interface should just design the thickness and the optical constant of ITO satisfy optical high extraction efficiency and high color purity.

[0069]In a large device like a display, since resistance of ITO becomes large, wiring of aluminum etc. may be carried out.

[0070]Although there is no restriction in particular in a substrate material, in order to take out luminescent light from the substrate side, in the example of a graphic display, the transparency thru/or translucent material of glass, resin, etc. is used. A color filter film, and fluorescence conversion filter membrane and a dielectric reflecting film may be used for a substrate, or the substrate itself may be colored, and the luminescent color may be controlled. [0071]When using an opaque material for a substrate, built-up sequence shown in drawing 1 may be made reverse.

[0072]What is necessary is for it to be good for it, if the light filter used with the liquid crystal display etc. is used for a color filter film, but to adjust the characteristic of a light filter according to the light in which organic electroluminescence emits light, and just to optimize extraction efficiency and color purity.

[0073]If the light filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element material and a fluorescence conversion layer carry out optical absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of an element will also improve.

[0074]It is good as for instead of a light filter using an optical thin film like a dielectric multilayer.

[0075]Next, the manufacturing method of the EL element of this invention is explained.

[0076]As for the negative pole and the anode, it is preferred to form with vapor phase growth, such as vacuum deposition and a sputtering technique.

[0077]It is preferred to use a vacuum deposition method for formation of a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and an electron injection transporting bed, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, a homogeneous thin film of 0.1 micrometer or less is obtained for an amorphous state or a crystal grain diameter. If the crystal grain diameter is over 0.1 micrometer, it will become uneven luminescence, driver voltage of an element must be made high, and the injection efficiency of an electric charge will also fall remarkably.

[0078]As for an evaporation rate, although the conditions in particular of vacuum deposition are not limited, it is considered as the degree of vacuum below 10^{-5} Torr, and it is preferred to carry out in about 0.01-1nm/[sec and]. It is preferred to form each class continuously in a vacuum. Since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class if it forms continuously in a vacuum, a high characteristic is acquired. Driver voltage of an element can be made low or growth and generating of a dark spot can be suppressed.

[0079]When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is preferred to carry out temperature control of each boat into which the compound was put individually, and to carry out vapor codeposition.

[0080]although the EL element of this invention is usually used as a direct-current drive type EL element -- an alternating current drive -- or a pulse drive can also be carried out. Impressed electromotive force is usually made into about 2-20V.

[0081]

[Example]Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is explained still in detail.

[0082]The example 1> 4 of < composition, 4', 4" - Tris [-N--(3-biphenyl) N - phenylamino] Composition of a triphenylamine (HIM21: illustration compound No. 1)

[0083]It is 4,4',4" to a 200-ml reaction vessel. - A 28.5 g triiodotriphenylamine and N - (m- biphenyl)- 4.3 g, the potassium carbonate 43g, and 50 ml of decalins are added for 57 g of aniline, and activity copper powder, It heated at the temperature of 220 ** of the oil bath among Ar atmosphere for 24 hours. 200 ml of toluene was added after ending reaction, it filtered, the insoluble matter was removed, filtrate was washed with water, and it dried with sodium sulfate. A solvent is distilled out of this filtrate after desiccation, silica gel column refining (developing solvent n - hexane / toluene mixed solvent) of the residue is carried out 4 times, recrystallization is repeated from hexane / toluene mixed solvent, and ethyl acetate, and they are after vacuum drying, 4 and 4, and 4". - Tris [-N--(3-biphenyl) N - phenylamino] 15 g of triphenylamines were obtained.

[0084]Among these, sublimation refining of the 2 g was carried out, and the vitrified transparent solid 1.8g was obtained.

[0085]

Mass analysis: m/e 974 (M^+), 975 ($M+1^+$)

Infrared absorption spectrum: It is shown in drawing 2.

¹H-NMR spectrum : it is shown in drawing 3.

Differential scanning calorimetry (DSC) : Melting point 89 ** 218 ** glass transition

temperature (DSC)[0086]The example 2> 4 of < composition, 4', 4'' - Tris [-N,N - bis(3-biphenyl)amino] Triphenylamine (illustration compound No. HIM22:.) It is 4,4',4'' to the reaction vessel of 200 ml of composition of 19). - 2.3 g, the potassium carbonate 27g, and 50 ml of decalins are added for an 18.5 g triiodotriphenylamine, 47 g of bis(m-biphenyl)amine, and activity copper powder, It heated at the temperature of 220 °C of the oil bath among Ar atmosphere for 48 hours. 200 ml of toluene was added after ending reaction, it filtered, the insoluble matter was removed, filtrate was washed with water, and it dried with sodium sulfate. A solvent is distilled out of this filtrate after desiccation, silica gel column refining (developing solvent n-hexane / toluene mixed solvent) of the ***** reprecipitated and separated with THF and methanol is carried out 4 times, vacuum drying of the solid again reprecipitated and separated with THF and methanol is carried out, and they are 4, 4', and 4''. - Tris [-N,N - bis(3-biphenyl)amino] 18 g of triphenylamines were obtained.

[0087]Among these, sublimation refining of the 2 g was carried out, and the vitrified transparent solid 1.8g was obtained.

[0088]

Mass analysis: m/e 1202 (M⁺), 1203 (M+1⁺)

Infrared absorption spectrum: It is shown in drawing 4.

¹H-NMR spectrum : it is shown in drawing 5.

Differential scanning calorimetry (DSC) : Melting point It cannot observe. 106 °C glass transition temperature (DSC)[0089]The example 3> 4 of < composition, 4', 4'' - Tris {-N - [The N-phenyl- N-3-tolyl (aminophenyl)] -It is N,N' to the reaction vessel of 200 ml of composition of a N phenylamino} triphenylamine (HIM23: illustration compound No. 30). - Diphenyl- 1,4 - a 17.5 g phenylenediamine, 13 g of 3-iodotoluene, and activity copper powder. 0.3 g, the potassium carbonate 50g, and 50 ml of decalins were taught, and it heated at the temperature of 200 °C of the oil bath among Ar atmosphere for 24 hours. 100 ml of toluene was added after ending reaction, it filtered, the insoluble matter was removed, filtrate was washed with water, and it dried with sodium sulfate. A solvent is distilled out of this filtrate after desiccation, two-times silica gel column refining (developing solvent n-hexane / toluene mixed solvent) of this residue is carried out for residue after washing with acetone, and it is N,N' . - Diphenyl- N-3-Tolyl 1,4 - 20 g of phenylenediamines were obtained.

[0090]Subsequently, they are an 18.5 g 4,4',4''-triiodotriphenylamine and N,N' to a 200-ml reaction vessel. - Diphenyl- N-3-Tolyl 1,4 - 0.3 g, the potassium carbonate 26g, and 50 ml of decalins are taught for a 13.8 g phenylenediamine and activity copper powder, It heated at the temperature of 200 °C of the oil bath among Ar atmosphere for 48 hours. 100 ml of toluene was added after ending reaction, it filtered, the insoluble matter was removed, filtrate was washed with water, and it dried with sodium sulfate. distilling a solvent out of this filtrate after desiccation -- residue -- two times -- carrying out silica gel column refining (developing solvent n-hexane / toluene mixed solvent) -- 4, 4', and 4'' - tris {-N- [The N-phenyl- N-3-tolyl (aminophenyl)] -4.0 g of N phenylamino} triphenylamines were obtained.

[0091]Among these, sublimation refining of the 2 g was carried out, and the vitrified transparent solid 1.8g was obtained.

[0092]

Mass analysis: m/e 1289 (M⁺), 1290 (M+1⁺)

Infrared absorption spectrum: It is shown in drawing 6.

¹H-NMR spectrum : it is shown in drawing 7.

¹³C-NMR spectrum : it is shown in drawing 8.

Differential scanning calorimetry (DSC): Melting point It cannot observe. Glass transition point 111 **[0093]The example 4> 4 of < composition, 4', 4'' - Tris {-N - [The N-phenyl- N-4-tolyl (aminophenyl)] -It compounded like the example 1 of synthetic composition of a N phenylamino} triphenylamine (HIM24: illustration compound No. 29). However, 4-iodotoluene was used instead of 3-iodotoluene.

[0094]

Mass analysis: m/e 1289 (M⁺), 1290 (M+1⁺)

Infrared absorption spectrum: It is shown in drawing 9.

¹H-NMR spectrum : it is shown in drawing 10.

¹³C-NMR spectrum : it is shown in drawing 11.

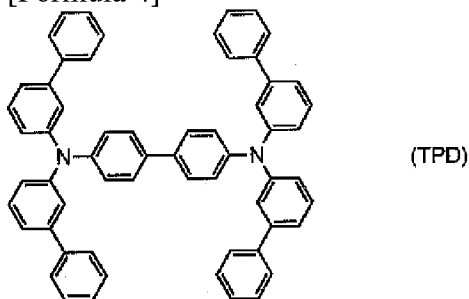
Differential scanning calorimetry (DSC): Melting point It cannot observe. Glass transition point 118 **[0095]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 1> thickness of 100 nm, It cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, dried, it fixed to the substrate holder of an evaporation apparatus after UV ozone wash, and decompressed to 1x10⁻⁶Torr.

[0096]Subsequently, the compound 4,4',4''-tris(-N-(3-biphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine (HIM21: illustration compound No. 1) of this invention was vapor-deposited in thickness of 50 nm with the evaporation rate of 2nm/sec, and it was considered as the hole injection layer.

[0097]N,N,N' of the structure shown below and N'-tetrakis (-m- biphenyl) benzidine (TPD-105) were vapor-deposited in thickness of 20 nm with the evaporation rate of 2nm/sec, and were made into the electron hole transporting bed.

[0098]

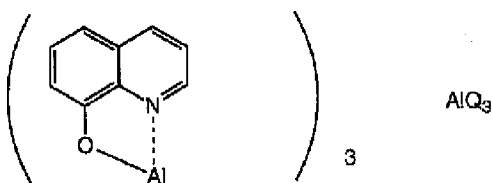
[Formula 4]



[0099]Subsequently, tris(8-quinolinolato) aluminum (AlQ3) of the structure shown below was vapor-deposited in thickness of 50 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec as an electron injection transporting bed and a luminous layer, with the reduced pressure state maintained.

[0100]

[Formula 5]



[0101]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, 100 nm of aluminum was vapor-deposited as a protective layer, with the reduced pressure state maintained, and the EL element was obtained.

[0102]When voltage is impressed to this EL element and current is sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm and, and chromaticity coordinate $x=0.31y=0.57$) of 23800 cds / m² is checked by 14V-800 mA /, and cm², This luminescence was stable in dry argon atmosphere for 10000 hours or more. there were no appearance and growth of a partial nonluminescent part -- it was. The half-life of luminosity was 500hr (initial luminance 380cd/m² drive voltage rise 2. 5V) in the constant current drive drive of 10 mA / cm².

[0103]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, 500 hours after did not have raw in a light-emitting surface in unevenness. There were not generating and growth of a dark spot of 0.1 mm or more.

[0104]The element was produced like the example 1 of <Example 2> composition. However, HIM22 (illustration compound No. 19) was used instead of HIM21 (illustration compound No. 1).

[0105]When voltage is impressed to this EL element and current is sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm and, and chromaticity coordinate $x=0.31y=0.56$) of 20480 cds / m² is checked by 14V-753 mA /, and cm², This luminescence was stable in a dry nitrogen atmosphere for 10000 hours or more. There were no appearance and growth of a partial nonluminescent part. The half-life of luminosity was the first in the constant current drive drive of 10 mA / cm² 500 hr (393cd/m² drive voltage rise 2. 0V).

[0106]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, 500 hours after did not have raw in a light-emitting surface in unevenness. There were not generating and growth of the dark spot of 0.1 or more mm.

[0107]The element was produced like the example 1 of <Example 3> composition. However, HIM23 (illustration compound No. 30) was used instead of HIM21 (illustration compound No. 1).

[0108]When voltage is impressed to this EL element and current is sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm and chromaticity coordinate $x=0.3 y=0.57$) of 19500 cds / m² is checked by 13V-553 mA /, and cm², This luminescence was stable in a dry nitrogen atmosphere for 10000 hours or more. There were no appearance and growth of a partial nonluminescent part. The half-life of luminosity is the constant current drive drive of 10 mA / cm², and is 500hr (340 cds / m² drive voltage rise 2.0V), [0109]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, 500 hours after did not have raw in a light-emitting surface in unevenness.

There were not generating and growth of the dark spot of 0.1 or more mm.

[0110]The element was produced like the example 1 of <Example 4> composition. However, HIM24 (illustration compound No. 29) was used instead of HIM21 (illustration

compound No. 1).

[0111]When voltage is impressed to this EL element and current is sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$ and, and chromaticity coordinate $x=0.32y=0.56$) of 21700 cds / m^2 is checked by $14\text{V}-753 \text{ mA / cm}^2$, This luminescence was stable in a dry nitrogen atmosphere for 10000 hours or more. There were no appearance and growth of a partial nonluminescent part. The half-life of luminosity is the constant current drive drive of 10 mA / cm^2 , and is 500hr (388 cds / m^2 drive voltage rise 2.0V), [0112]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, 500 hours after did not have raw in a light-emitting surface in unevenness. There were not generating and growth of the dark spot of 0.1 or more mm. [0113]The element was produced like <Example 5> example 1. However, 20 nm of interfaces of the above-mentioned electron hole transporting bed (TPD105), and electron injection transportation and a luminous layer (AlQ3) were mixed by vapor codeposition (mixture ratio 1:1).

[0114]When voltage is impressed to this EL element and current is sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 525\text{nm}$ and chromaticity coordinate $x=0.3 y=0.56$) of 21400 cds / m^2 is checked by $16\text{V}-980 \text{ mA / cm}^2$, This luminescence was stable in a dry nitrogen atmosphere for 10,000 hours or more. There were no appearance and growth of a partial nonluminescent part. The half-life of luminosity was 30 and 00hr (330 cds / m^2 drive voltage rise 1.5V) in the constant current drive drive of 10 mA / cm^2 .

[0115]When the element created similarly was neglected to the 85 ** thermostat, 500 hours after did not produce nonuniformity in a light-emitting surface. There were not generating and growth of a dark spot of 0.1 mm or more.

[0116]The element was produced like the example 1 of the <comparative example 1> composition. However, it is 4,4',4" instead of HIM21. - The tris(-N--(3-methylphenyl) N-phenylamino) triphenylamine (MTDATA) was used.

[0117]When voltage was impressed to this EL element and current was sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ and, and chromaticity coordinate $x=0.32y=0.56$) of 21700 cds / m^2 was checked by $13\text{V}-518 \text{ mA / cm}^2$. the half-life of luminosity came out by the constant current drive drive of 10 mA / cm^2 500 hr (the initial luminance of 381 cds / m^2 , drive voltage rise 2.5V).

[0118]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, unevenness was produced in the light-emitting surface in 10 hours. Generating and growth of the dark spot were remarkable.

[0119]The element was produced like the <comparative example 2> example 1. However, copper-phthalocyanine nil was used by a thickness of 10 nm instead of HIM21. When voltage was impressed to this EL element and current was sent, luminescence of the green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ and, and chromaticity coordinate $x=0.32y=0.57$) of 21000 cds / m^2 was checked by $14\text{V}-532 \text{ mA / cm}^2$. The half-life of luminosity was checked till 200 hours, when 10 mA / cm^2 carried out the constant current drive drive (the initial luminance of 381 cds / m^2 , drive voltage rise 3.0V), but measurement of luminosity with it was completed, and was **** and **. [intense growth of a dark spot and] [exact]

[0120]When the element produced similarly was neglected to 85 ** ***, unevenness

was produced in the light-emitting surface in 100 hours. Generating and growth of the dark spot were remarkable.

[0121]

[Effect of the Invention]As mentioned above, the organic EL device using the compound of this invention, The fall of luminosity is small, with high-intensity, reliability, such as high heat resistance, is high, offer of the optimal work function for a positive electrode or the organic materials to combine is attained [the drive voltage rise at the time of the drive of an element, the fall of luminosity, leak of current, and an appearance and growth of a partial nonluminescent part are suppressed,], and an element with high continuation luminescence reliability is obtained.

[Translation done.]